

## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 16 November 2000 (16.11.00)	
International application No.: PCT/JP00/02891	Applicant's or agent's file reference: FP-6638PCT
International filing date: 02 May 2000 (02.05.00)	Priority date: 10 May 1999 (10.05.99)
Applicant: SOGA, Kazuo et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:10 October 2000 (10.10.00)☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 91/01860

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC<sup>5</sup>: C 08 F 4/646, C 08 F 10/00

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched \*

Classification System |

Classification Symbols

IPC<sup>5</sup> : C 08 F 4/00, C 08 F 10/00, C 08 F 210/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \*

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT \*

Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
X	EP, A1, 0 277 004 (EXXON CHEMICAL PATENT INC.) 03 August 1988 (03.08.88), see claims; examples (cited in the application).	1-32
X	EP, A1, 0 277 003 (EXXON CHEMICAL PATENT INC.) 03 August 1988 (03.08.88), see claims; examples.	1-32

\* Special categories of cited documents: \*\*

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

14 June 1991

Date of Mailing of this International Search Report

10 JUL 1991

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

MISS T. TAZELAAR

## ANHANG

zum internationalen Recherchen-  
bericht über die internationale  
Patentanmeldung Nr.

## ANNEX

to the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

## ANNEXE

au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de brevet  
international n°

PCT/US91/01860 SAE 45810

In diesem Anhang sind die Mitglieder  
der Patentfamilien der in obenge-  
nannten internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patentdokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur Unter-  
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family  
members relating to the patent documents  
cited in the above-mentioned inter-  
national search report. The Office is  
in no way liable for these particulars  
which are given merely for the purpose  
of information.

La présente annexe indique les  
membres de la famille de brevets  
relatifs aux documents de brevets cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visée ci-dessus. Les renseigne-  
ments fournis sont donnés à titre indica-  
tif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP-A1- 277004	03-08-88	AU-A1-12452/88	24-08-88
		BR-A - 8805026	17-10-89
		DK-A0- 5488/88	30-09-88
		DK-A - 5488/88	30-11-88
		FI-A - 884487	29-09-88
		FI-A0- 884487	29-09-88
		HU-A2- 51305	28-04-90
		IL-A0- 85097	30-09-88
		JP-T2- 1502036	13-07-89
		NO-A - 884210	22-09-88
		NO-A0- 884210	22-09-88
		PL-A1- 270367	13-10-88
		PT-A - 86672	01-02-88
		WO-A1- 8805793	11-08-88
		YU-A - 162/88	28-02-90
		IL-A0- 85097	30-06-88
EP-A1- 277003	03-08-88	AU-A1-12945/88	24-08-88
		AU-B2- 610863	30-05-91
		BR-A - 8805025	17-10-89
		DK-A0- 5489/88	30-09-88
		DK-A - 5489/88	30-11-88
		FI-A - 884486	29-09-88
		FI-A0- 884486	29-09-88
		HU-A2- 52791	28-08-90
		IL-A0- 85098	30-06-88
		JP-T2- 1501950	06-07-89
		NO-A - 884295	28-09-88
		NO-A0- 884295	28-09-88
		PL-A1- 270366	17-04-89
		PL-A1- 276385	24-07-89
		PT-A - 86671	01-02-88
		WO-A1- 8805792	11-08-88
		YU-A - 161/88	28-02-90



3T  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FP-6638PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02891	International filing date (day/month/year) 02 May 2000 (02.05.00)	Priority date (day/month/year) 10 May 1999 (10.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 4/643, 4/645, 4/646, 10/00		
Applicant JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 October 2000 (10.10.00)	Date of completion of this report 02 March 2001 (02.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02891

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02891

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	8-13	YES
	Claims	1-7,14-22	NO
Inventive step (IS)	Claims	8-13	YES
	Claims	1-7,14-22	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

This International Preliminary Examination Report was prepared based on documents 1-6 below.

Document 1: WO, 91/12285, A1 (& JP, 5-503546, A)  
Document 2: WO, 94/21700, A1 (& JP, 9-500150, A)  
Document 3: WO, 95/29940, A1 (& JP, 10-504048, A)  
Document 4: EP, 427697, A2 (& JP, 3-179005, A)  
Document 5: EP, 426637, A2 (& JP, 3-207703, A)  
Document 6: WO, 91/14713, A1 (& JP, 5-505838, A)

Based on the descriptions in documents 1-5, the inventions set forth in Claims 1, 3-5, 7, 14, 15, and 18-22 do not appear to be novel and do not appear to involve an inventive step.

Documents 1 and 2 describe the preparation of an olefin living polymer at a reaction temperature of -8°C to 80°C by combining a hafnium metallocene compound with a compound comprising both a cation and anion such as N,N-dimethylanilinium tetrakis (pentafluorophenyl) boronate and the like in Step (i) of the reaction (document 1: Claims; page 27, line 29 to page 28, line 7; page 32, lines 1-6 and document 2: Claims; page 9, lines 20-33; Example 1).

This examination finds that if it is a living polymer, by definition the polymer will have a molecular weight distribution of approximately 1 to 1.3.

Document 3 describes the preparation of a cationic olefin polymer at a reaction temperature of -20°C or less by combining a hafnium metallocene compound with a compound such as tris(pentafluorophenyl) boronate and the like. Moreover, this document suggests that the reaction proceeds in a living manner (Claims; page 3, line 33 to page 7, line 35; page 12, line 27 to page 16, line 8; page 21, line 18 to page 22, line 13; page 35, line 7 to page 38, line 8).

Documents 4 and 5 describe performing olefin polymerization at a temperature of -80°C to 150°C by combining a hafnium metallocene compound and a compound such as triphenylcarbenium tetrakis (pentafluorophenyl) boronate (document 4: Claims; page 3, line 33 to page 4, line 5 and document 5: Claims; page 5, lines 7 to 21).

Documents 4 and 5 do not specifically state that polymerization proceeds in a living manner, but judging from the fact that a similar catalyst is used and polymerization is conducted at a similar reaction temperature, this examination finds that the polymerization described in documents 4 and 5 is living polymerization.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

**Continuation of Box V (Citations and explanations):**

Claims 2, 6, 16, and 17

Based on the description in document 4, the inventions set forth in Claims 2, 6, 16, and 17 do not appear to be novel and do not appear to involve an inventive step.

Furthermore, based on a combination of the descriptions found in one of the documents in (1) a group consisting of documents 1-3 and 5 and (2) document 6, the inventions set forth in Claims 2, 6, 16, and 17 do not appear to involve an inventive step.

Document 4 describes performing polymerization by combining a catalyst component with an aluminum alkyl.

Document 6 describes increasing the productivity of olefin polymers by the additional use of trialkyl aluminum when performing olefin polymerization by combining a metallocene compound and a compound comprising both a cation and an anion such as dimethylanilinium tetrakis (pentafluorophenyl) boronate and the like (Claims; Abstract).

Persons skilled in the art can easily add trialkyl aluminum as described in document 6 to the reactions described in documents 1-3 and 5 that use similar catalysts.

Claims 8-13

The inventions set forth in Claims 8-13 appear to be novel, appear to involve an inventive step, and appear to have industrial applicability.

Documents 1-6 do not describe or suggest the use of (D) a titanium compound as a catalyst, or state that thereby a higher polymerization temperature can be used.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02891

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup>, C08F 4/643, C08F 4/645, C08F 4/646, C08F 10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 91/12285, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 22 August, 1991 (22.08.91), Claims; page 8, line 8 to page 15, line 3; page 17, lines 5 to 24; page 27, line 29 to page 28, line 7	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y	& EP, 513216, A1 & JP, 5-503546, A	2, 6, 16, 17
X	WO, 94/21700, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 29 September, 1994 (29.09.94), Claims; page 9, lines 20 to 33	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y	& US, 5391629, A & EP, 738290, A1 & JP, 9-500150, A	2, 6, 16, 17
X	WO, 95/29940, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 09 November, 1995 (09.11.95), Claims; page 5, line 33 to page 7, line 35; page 12, line 27 to page 16, line 8; page 21, line 18 to page 22, line 13; page 35, line 7 to page 38, line 8	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y	& EP, 757698, A1 & US, 6008307, A & JP, 10-504048, A	2, 6, 16, 17
Y	WO, 91/14713, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 03 October, 1991 (03.10.91),	2, 6, 16, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 July, 2000 (06.07.00)Date of mailing of the international search report  
18 July, 2000 (18.07.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIO SEARCH REPORT

International application N .  
PCT/JP00/02891

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims; abstract & US, 5153157, A & EP, 521908, A1 & US, 5241025, A & JP, 5-505838, A	
X	EP, 426637, A2 (FINA TECHNOLOGY, INC.), 08 May, 1991 (08.05.91), Claims; page 5, lines 7 to 21 & JP, 3-207703, A	1,3-5,7,14, 15,18-22
Y		2,6,16,17
X	EP, 427697, A2 (FINA TECHNOLOGY, INC.), 15 May, 1991 (15.05.91), Claims; page 3, line 33 to page 4, line 5 & JP, 3-179005, A	1-7,14-22
PA	WO, 99/40133, A1 (Japan represented by Agency of Industrial Science and Technology), 12 August, 1999 (12.08.99), Claims & JP, 11-286508, A & JP, 11-286509, A & JP, 2000-86727, A & JP, 2000-86719	1-22

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/643, C08F 4/645, C08F 4/646, C08F 10/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 91/12285, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 22. 8月. 1991 (22. 08. 91), 特許請求の範囲、 8頁8行-15頁3行、17頁5行-24行、27頁29行-28 頁7行&EP, 513216, A1&JP, 5-503546, A	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y		2, 6, 16, 17
X	WO, 94/21700, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 29. 9月. 1994 (29. 09. 94), 特許請求の範囲、 9頁20-33行&US, 5391629, A&EP, 73829 0, A1&JP, 9-500150, A	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y		2, 6, 16, 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 00

国際調査報告の発送日

18.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

印

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 95/29940, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 9. 11月. 1995 (09. 11. 95), 特許請求の範囲、 5頁33行-7頁35行、12頁27行-16頁8行、21頁18 行-22頁13行、35頁7行-38頁8行&EP, 75769 8, A1&US, 6008307, A&JP, 10-50404 8, A	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y		2, 6, 16, 17
Y	WO, 91/14713, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 3. 10月. 1991 (03. 10. 91), 特許請求の範囲、 要約&US, 5153157, A&EP, 521908, A1&U S, 5241025, A&JP, 5-505838, A	2, 6, 16, 17
X	EP, 426637, A2 (FINA TECHNOLOGY, INC.) 8. 5月. 1991 (08. 05. 91), 特許請求の範囲、5 頁7-21行&JP, 3-207703, A	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y		2, 6, 16, 17
X	EP, 427697, A2 (FINA TECHNOLOGY, INC.) 15. 5月. 1991 (15. 05. 91), 特許請求の範囲、 3頁33行-4頁5行&JP, 3-179005, A	1-7, 14-22
PA	WO, 99/40133, A1 (工業技術院長が代表する日本国) 12. 8月. 1999 (12. 08. 99), 特許請求の範囲& JP, 11-286508, A&JP, 11-286509, A& JP, 2000-86727, A&JP, 2000-86719	1-22

REC'D 26 MAR 2001

WIPO PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6638PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/02891	国際出願日 (日.月.年) 02.05.00	優先日 (日.月.年) 10.05.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>1</sup> , C08F 4/643, C08F 4/645, C08F 4/646, C08F 10/00		
出願人(氏名又は名称) 工業技術院長が代表する日本国		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 10.10.00	国際予備審査報告を作成した日 02.03.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小出 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3493	4 J 9640

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	8-13	有
	請求の範囲	1-7, 14-22	無
進歩性(IS)	請求の範囲	8-13	有
	請求の範囲	1-7, 14-22	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-22	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

この国際予備審査報告は、以下の文献D1-D6に基づいて作成した。

D1: WO, 91/12285, A1 (& JP, 5-503546, A)  
 D2: WO, 94/21700, A1 (& JP, 9-500150, A)  
 D3: WO, 95/29940, A1 (& JP, 10-504048, A)  
 D4: EP, 427697, A2 (& JP, 3-179005, A)  
 D5: EP, 426637, A2 (& JP, 3-207703, A)  
 D6: WO, 91/14713, A1 (& JP, 5-505838, A)

(請求の範囲1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22について)

請求の範囲1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22はD1-D5により新規性及び進歩性を有さない。

D1及びD2には、段階(i)として、ハフニウムメタロセン化合物とN, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼素等のカチオンとアニオンからなる化合物を組み合わせ、反応温度-80℃~80℃でオレフィンのリビング重合を行うことが記載されている(D1: 特許請求の範囲、27頁29行-28頁7行、32頁1-6行、D2: 特許請求の範囲、9頁20-33行、実施例1)。

リビング重合であれば、当然に分子量分布が1~1.3程度の重合体が生成するものと認められる。

D3には、ハフニウムメタロセン化合物とトリス(ペンタフルオロフェニル)硼素等の化合物を組み合わせ、反応温度-20℃以下でオレフィン類のカチオン重合を行うことが記載されている。また、反応がリビング的に進行することも示唆されている(特許請求の範囲、5頁33行-7頁35行、12頁27行-16頁8行、21頁18行-22頁13行、35頁7行-38頁8行)。

D4, D5には、ハフニウムメタロセン化合物とトリス(ペンタフルオロフェニル)硼素またはトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼素等を組み合わせ、温度-80~150℃でオレフィンの重合を行うことが記載されている(D4: 特許請求の範囲、3頁33行-4頁5行、D5: 特許請求の範囲、5頁7-21行)。

D4, D5には、重合がリビング的に進行することについて具体的な記載はなされていないが、本願発明と同様の触媒を用い、同様の反応温度で重合が行われていることからみて、D4, D5でもリビング重合が起こっているものと認められる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

## 第 V 欄の続き

(請求の範囲 2, 6, 16, 17について)

請求の範囲 2, 6, 16, 17はD4により新規性及び進歩性を有さない。

また、①D1-D3、D5から選ばれた一つと②D6との組み合わせにより進歩性を有さない。

D4には、触媒成分をアルミニウムアルキルと組み合わせて重合を行うことが記載されている。

D6には、メタロセンとジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼素等のカチオンとアニオンからなる化合物を組み合わせてオレフィンの重合を行うにあたり、トリアルキルアルミニウムを併用してオレフィン系重合体の生産性を高めることが記載されている(特許請求の範囲、要約)。

同様の触媒を使用するD1-D3、D5においても、D6のようにトリアルキルアルミニウムを併用することは当業者に容易である。

(請求の範囲 8-13について)

請求の範囲 8-13は新規性、進歩性、産業上の利用可能性を有する。

D1-D6には、触媒成分として(D)チタン含有化合物を用いること、これによって重合温度を高められることについて記載も示唆もない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号      FP-6638PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 2 8 9 1	国際出願日 (日.月.年)      0 2 . 0 5 . 0 0	優先日 (日.月.年)      1 0 . 0 5 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) 工業技術院長が代表する日本国		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で   3   ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第   1   図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/643, C08F 4/645, C08F 4/646, C08F 10/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 91/12285, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 22. 8月. 1991 (22. 08. 91), 特許請求の範囲、 8頁8行-15頁3行、17頁5行-24行、27頁29行-28	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y	頁7行&EP, 513216, A1&JP, 5-503546, A	2, 6, 16, 17
X	WO, 94/21700, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 29. 9月. 1994 (29. 09. 94), 特許請求の範囲、 9頁20-33行&US, 5391629, A&EP, 73829	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y	0, A1&JP, 9-500150, A	2, 6, 16, 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 00

国際調査報告の発送日

18.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 95/29940, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 9. 11月. 1995 (09. 11. 95), 特許請求の範囲、 5頁33行-7頁35行、12頁27行-16頁8行、21頁18	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y	行-22頁13行、35頁7行-38頁8行&EP, 75769 8, A1&US, 6008307, A&JP, 10-50404 8, A	2, 6, 16, 17
Y	WO, 91/14713, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 3. 10月. 1991 (03. 10. 91), 特許請求の範囲、 要約&US, 5153157, A&EP, 521908, A1&U S, 5241025, A&JP, 5-505838, A	2, 6, 16, 17
X	EP, 426637, A2 (FINA TECHNOLOGY, INC.) 8. 5月. 1991 (08. 05. 91), 特許請求の範囲、5 頁7-21行&JP, 3-207703, A	1, 3-5, 7, 14, 15, 18-22
Y		2, 6, 16, 17
X	EP, 427697, A2 (FINA TECHNOLOGY, INC.) 15. 5月. 1991 (15. 05. 91), 特許請求の範囲、 3頁33行-4頁5行&JP, 3-179005, A	1-7, 14-22
PA	WO, 99/40133, A1 (工業技術院長が代表する日本国) 12. 8月. 1999 (12. 08. 99), 特許請求の範囲& JP, 11-286508, A&JP, 11-286509, A& JP, 2000-86727, A&JP, 2000-86719	1-22

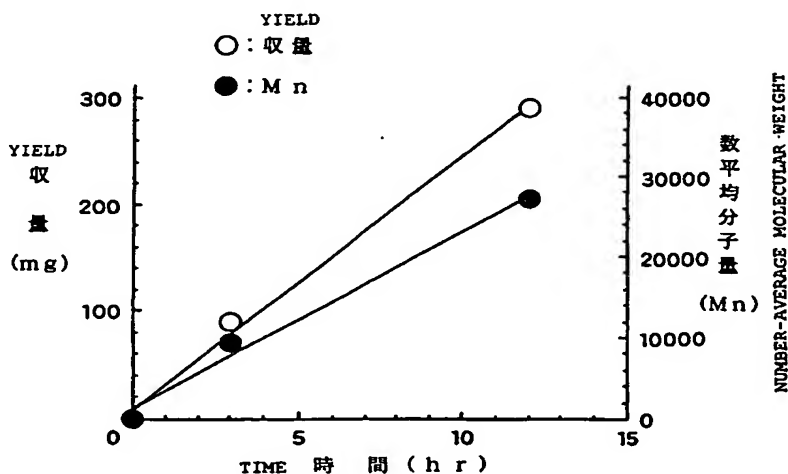
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(51) 国際特許分類7 C08F 4/643, 4/645, 4/646, 10/00		A1	(11) 国際公開番号 WO00/68276
		(43) 国際公開日 2000年11月16日(16.11.00)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02891		(22) 国際出願日 2000年5月2日(02.05.00)	
(30) 優先権データ 特願平11/128732 1999年5月10日(10.05.99) JP 特願平11/261950 1999年9月16日(16.09.99) JP 特願平11/261952 1999年9月16日(16.09.99) JP		(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP] 〒100-0013 東京都千代田区霞ヶ関一丁目3番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 化学技術戦略推進機構 (JAPAN CHEMICAL INNOVATION INSTITUTE)[JP/JP] 〒111-0052 東京都台東区柳橋二丁目22番13号 Tokyo, (JP)	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 曾我和雄(SOGA, Kazuo)[JP/JP] 浅井道彦(ASAI, Michihiko)[JP/JP] 鈴木靖三(SUZUKI, Yasuzo)[JP/JP] 宮沢 哲(MIYAZAWA, Akira)[JP/JP] 土原健治(TSUCHIHARA, Kenji)[JP/JP] 〒305-0046 茨城県つくば市東1-1 工業技術院 物質工学工業技術研究所内 Ibaraki, (JP)		(73) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 塩野 毅(SHIONO, Takeshi)[JP/JP] 〒226-0026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学 資源化学研究所内 Kanagawa, (JP) 村田昌英(MURATA, Masahide)[JP/JP] 〒112-0005 東京都文京区水道二丁目3番15-504号 Tokyo, (JP) 尾崎裕之(OZAKI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒305-0053 茨城県つくば市小野川四丁目6-202号 Ibaraki, (JP) 川辺正直(KAWABE, Masanao)[JP/JP] 〒305-0032 茨城県つくば市竹園二丁目6番2-203号 Ibaraki, (JP) 加瀬俊男(KASE, Toshio)[JP/JP] 〒305-0035 茨城県つくば市松代五丁目2-2号 Ibaraki, (JP) ジン ジジュ(JIN, Jizhu)[CN/JP] 〒920-0942 石川県金沢市小立野2-2-7 Ishikawa, (JP) 萩原英昭(HAGIWARA, Hideaki)[JP/JP] 〒305-0005 茨城県つくば市天久保2-6-14 桜井ハイツ203 Ibaraki, (JP) 福井祥文(FUKUI, Yoshifumi)[JP/JP] 〒305-0051 茨城県つくば市二の宮四丁目6番3-507号 Ibaraki, (JP)	
		(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)	
		(81) 指定国 US, 欧州特許 (BE, DE, FR, GB, IT, NL)	
		添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN LIVING POLYMER

(54)発明の名称 オレフィン系リビング重合体の製法



## (57) Abstract

A process for producing an olefin living polymer having a molecular weight distribution (Mw/Mn) of from 1 to 1.3 which comprises polymerizing a C<sub>2-20</sub> olefin monomer at a low temperature in the presence of a catalyst comprising (A) a hafnium or zirconium compound having one or two cyclopentadienyl skeletons and (B) a triphenylboron compound or tetraphenylboron salt compound and optionally containing (C) a specific mono-, di-, or trialkylaluminum compound. When the catalyst containing the zirconium compound is one prepared further using (D) a titanium compound, a higher polymerization temperature can be used.

(A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するハフニウムまたはジルコニウム含有化合物、(B) トリフェニルホウ素系化合物またはテトラフェニルホウ素塩系化合物および場合により(C)特定のモノ、ジまたはトリアルキルアルミニウム系化合物からなる触媒の存在下に低温で炭素数2~20のオレフィン系モノマーを重合させることからなる分子量分布( $M_w/M_n$ )が1~1.3のオレフィン系リビング重合体の製造方法。前記ジルコニウム含有化合物からなる触媒をさらにチタン含有化合物(D)を用いて調製するときには、重合温度を高めることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

# 明 細 書

## オレフィン系リビング重合体の製法

### 技術分野

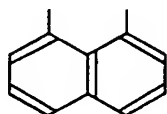
本発明は、オレフィン系リビング重合体の製法に関する。さらに詳しくは、分子量分布のせまい末端官能化ポリマーやブロックコポリマーに変換し得るオレフィン系リビング重合体の製法に関する。

### 背景技術

オレフィンのリビング重合に関し、 $V(acac)_3 / R_2AlX$  触媒 ( $acac$  はアセチルアセトナト、 $R$  はエチル基、イソブチル基、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$  を示す) を用い、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が  $1.05 \sim 1.4$  のシンジオタクチックポリプロピレン (PP) ( $[r] \sim 0.8$ ) を製造した例 (マクロモレキュルス (Macromolecules), 12 814 (1979))、 $Me_2Si(2-SiMe_3-4-tBu-C_5H_2)_2 Sm(THF)_2$  触媒 ( $Me$  はメチル基、 $tBu$  はイソブチル基、 $THF$  はテトラヒドロフラン) を助触媒なしで用い、エチレンや 1-ヘキセンのリビング重合体を製造した例 (触媒, 37 205 (1995))、 $[(2,6-iPr_2C_6H_3)N(CH_2)_3N(2,6-iPr_2C_6H_3)]TiMe_2 / B(C_6F_5)_3$  触媒 ( $iPr$  は  $i$ -プロピル基、 $Me$  はメチル基) を用い、室温で  $M_w / M_n$  が  $1.1$  以下の炭素数  $6 \sim 10$  の  $\alpha$ -オレフィンのリビング重合体を製造した例 (ジャーナル・オブ・

ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.), 118 10008 (1996)), Ni の嵩高いアリール基含有ジイミン錯体

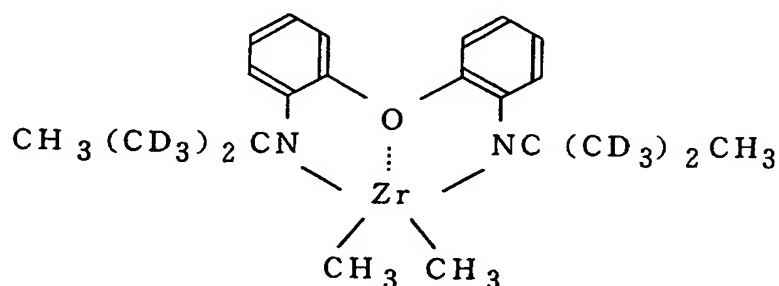
([ArN=C-C=NAr] NiBr<sub>2</sub>) / メチルアルミノキサン触媒



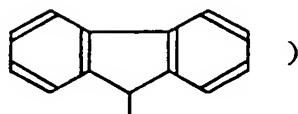
(Ar は 2,6-ジイソプロピルフェニル基)

を用い、0℃以下で低濃度の炭素数 3 ~ 18 の α-オレフィン をリビング重合させた例 (ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ, 118 11664 (1996)), Zr の 3 配位型ジアミド錯体 ([NON] ZrMe<sub>2</sub> 錯体) / B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒を用い、0℃で Mw/Mn が 1.1 以下のアタクチックな 1-ヘキセンのリビング重合体を製造した例 (ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ, 119 3830 (1997)),

[NON] ZrMe<sub>2</sub> 錯体 :



[tBuNSiMe<sub>2</sub>Flu] TiMe<sub>2</sub> / B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒 (tBu は t-ブチル基、Me はメチル基、Flu は



を用い、低温で  $[r] = 0.65$  程度のシンジオリッチなプロピレンリビング重合体を製造した例（ポリマー・プレプリント・ジャパン（*polym・Prepr., Japan.,*）46 1601（1997））などが報告されている（たとえば高分子、47巻、2月号、74～77頁（1998年）参照）。

また、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムのビス（シクロペンタジエニル）誘導体などのメタロセン成分（第1成分）とプロトン供与性カチオンおよび混和性非配位性アニオンを有する第2成分との反応生成物である触媒に、 $-5 \sim +10^{\circ}\text{C}$  で第1のオレフィン成分を接触させて第1のリビングポリマーを製造し、ついで第2のモノマーを逐次添加して第1のポリマーと共重合させて分子量分布  $1.4 \sim 1.8$  のマルチブロックコポリマーを製造した例が報告されている（特表平5-503546号公報）。

さらに、シクロペンタジエニル IVB 族金属／アルモキサンまたは相溶性の非配位アニオンの反応生成物である触媒を用い、 $-5 \sim +10^{\circ}\text{C}$  で1種以上のオレフィン性モノマーを重合させ、分子量分布  $1.35 \sim 4.1$  のブロックコポリマーまたはテーパー状コポリマーを製造した例が報告されており、前記シクロペンタジエニル IVB 族金属を形成する金属の例として、Ti、Zr、Hf などが記載されている（特表平9-500150号公報）。

他方、プロピレン、1-ヘキセンのリビング重合が  $-50^{\circ}\text{C}$  で  $[\text{tBuNSiMe}_2\text{Flu}]\text{TiMe}_2$  を触媒としておこなうことが報告されている（マクロモレキュルス、31 3184（1998））。

しかしながら、たとえば前記  $[(2, 6-iPr_2C_6H_3)_3N(CH_2)_3N(2, 6-iPr_2C_6H_3)]TiMe_2/B(C_6F_5)_3$  触媒や前記  $Ni$  の嵩高いアリアル基含有ジイミン錯体／メチルアルミノキサン触媒を用いる場合にはともに、触媒が複雑で製造しにくく、得られるポリマーの規則性が低いという問題がある。また、前記  $[tBuNSiMe_2Flu]TiMe_2/B(C_6F_5)_3$  触媒を用い、低温でシンジオリッチなリビング重合体を製造する場合も、立体規則性が低いシンジオリッチなポリマーしかできず、高シンジオや高アイソといった立体規則性の高いポリマー、あるいはアイソリッチなポリマーやアタクチックなポリマーを得ることができない。さらに触媒の構造が複雑で製造しにくいという問題がある。

また、メタロセン成分／プロトン供与性カチオンおよび混和性非配位性アニオンを有する第2成分の反応生成物である触媒を使用する場合、およびシクロペンタジエニルIVB族金属／アルモキサンまたは相溶性の非配位アニオンの反応生成物である触媒を用いる場合、いずれも分子量分布を必ずしもせまくすることができなかつたり、また、必ずしも効率的にリビング重合体を得ることができない。末端官能化ポリマー、ブロックコポリマーなどを用いる分野においては、末端官能化率やブロック化率の高いポリマーが得られるという点から、さらに分子量分布のせまいリビング重合体またはさらに効率的なリビング重合体の製造が望まれている。

さらに、 $[tBuNSiMe_2Flu]TiMe_2$  触媒を用いて  $-50^\circ C$  でリビング重合する場合、ポリマーの



収量や分子量の点で充分でない。

### 発明の開示

本発明者らは、前記従来技術の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するハフニウムまたはジルコニウム含有化合物、置換されていてもよいフェニル基を有するボラン化合物またはボレート化合物および場合により特定のアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いて、低温でオレフィン系モノマーを重合させた場合、分子量分布が1.3以下のオレフィン系リビング重合体を製造し得ることを見出した。

しかして、本発明の態様の1つによれば、

(A-1) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するハフニウム含有化合物および

(B) (B-1) 一般式(I)：



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式(II)：



(式中、Phは前記と同じ、X<sup>+</sup>は陽イオン基)で表わされるボレート化合物

からなる触媒の存在下に重合温度-20~-100℃で炭素数2~20のオレフィン系モノマーを重合させて分子量分布(Mw/Mn)が1~1.3の重合体を得ることからなるオレフィン系リビング重合体の製法が提供される。

さらに、本発明の他の態様によれば、

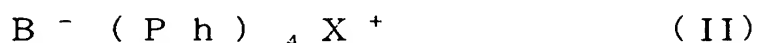
(A-2) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物および

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :

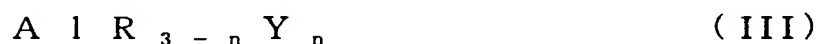


(式中、Phは前記と同じ、 $X^+$ は陽イオン基)で表わされるボレート化合物

からなる触媒の存在下に重合温度  $-60 \sim -100^\circ\text{C}$  で炭素数 2 ~ 20 のオレフィン系モノマーを重合させて分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が  $1 \sim 1.3$  の重合体を得ることからなるオレフィン系リビング重合体の製法が提供される。

触媒の調製に際して、ハフニウム含有化合物 (A-1) とジルコニウム含有化合物 (A-2) を併用してもよいが、この場合、バイモダルな分子量分布を有するリビング重合体を得られる場合がある。

前記触媒を、前記 (A) 成分および (B) 成分と共に、一般式 (III) :



(式中、Rは炭素数 4 ~ 20 の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化合物 (C) を用いて調製することができる。アルミニウ

ム化合物 (C) は、いわゆるスカベンジャー (不純物捕捉剤) として作用し、成分 (A) ~ (C) からなる触媒は、不純物を含む重合系においても安定してリビング重合体を生成する。

しかして、本発明のさらに他の態様によれば、

(A) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するハフニウムまたはジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、P h は置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、P h は前記と同じ、X<sup>+</sup> は陽イオン基) で表わされるボレート化合物および

(C) 一般式 (III) :



(式中、R は炭素数 4 ~ 20 の炭化水素基、Y はハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル) アミノ基またはトリアルキルシリル基、n は 0、1 または 2) で表わされるアルミニウム化合物

からなる触媒の存在下に炭素数 2 ~ 20 のオレフィン系モノマーを重合させて分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) が 1 ~ 1.3 の重合体を得ることからなるオレフィン系リビング重合体の製法が提供される。

ハフニウム系触媒を用いる場合、リビング重合温度は -20 ~ -100 °C、好ましくは -30 ~ -80 °C、さ

らに好ましくは $-40 \sim -80^{\circ}\text{C}$ である。ジルコニウム系触媒を用いる場合は、リビング重合温度はハフニウム系触媒に比べて低く、通常 $-60 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-60 \sim -80^{\circ}\text{C}$ である。

本発明者らは、さらにジルコニウム系触媒について検討を行なった結果、ジルコニウム系触媒を、ジルコニウム含有化合物(A-2)、ホウ素化合物(B)および要すればアルミニウム化合物(C)と共にチタン含有化合物(D)を用いて調製するときには、より高い温度でリビング重合を行ないうることを見出した。

しかして、本発明は、さらに、

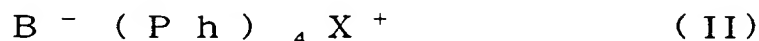
(A-2) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式(I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式(II) :



(式中、Phは前記と同じ、 $\text{X}^+$ は陽イオン基)で表わされるボレート化合物、

(D) チタン含有化合物、および  
要すれば(C) 一般式(III) :



(式中、Rは炭素数4~20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化

## 合物

からなる触媒の存在下に重合温度  $-20 \sim -100^{\circ}\text{C}$  で炭素数  $2 \sim 20$  のオレフィン系モノマーを重合させることからなるオレフィン系リビング重合体の製法を提供する。

チタン含有化合物 (D) は、1 個のシクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物が好ましい。重合は、好ましくは  $-30 \sim -80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $-40 \sim -60^{\circ}\text{C}$  で行なわれる。

本発明による重合触媒は、たとえば触媒を構成する各成分を所定の割合で溶媒中室温以下の温度で混合することにより形成される。本発明による触媒はオレフィン系モノマーの単独重合およびオレフィン系モノマー同士の共重合に適用でき、分子量分布の狭いリビングポリマーを製造することができる。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 ～ 2 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 2 は、実施例 3 ～ 5 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 3 は、実施例 6 ～ 7 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 4 は、実施例 8 ～ 10 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラ

フである。

図 5 は、実施例 10 で得られた重合体の  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルを示す図である。

図 6 は、実施例 11 ~ 12 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 7 は、実施例 13 ~ 14 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 8 は、実施例 15 ~ 17 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 9 は、実施例 18 ~ 19 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 10 は、実施例 20 ~ 21 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 11 は、実施例 22 ~ 24 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

図 12 は、実施例 25 ~ 27 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明では、

(A) (A-1) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニ

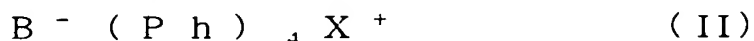
ル骨格を有するハフニウム含有化合物または (A-2) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Ph は置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Ph は前記と同じ、 $X^+$  は陽イオン基) で表わされるボレート化合物および場合により

(C) 一般式 (III) :



(式中、R は炭素数 4 ~ 20 の炭化水素基、Y はハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基、n は 0、1 または 2) で表わされるアルミニウム化合物

からなる触媒の存在下にオレフィン系モノマーを重合させてオレフィン系リビング重合体が製造される。

前記オレフィン系モノマーとしては、炭素数 2 ~ 20、さらには 2 ~ 10、とくには 3 ~ 6 のものが使用され、 $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

前記オレフィン系モノマーの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-

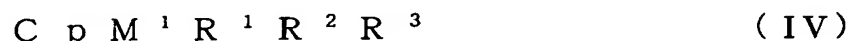
1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの鎖状 $\alpha$ -オレフィン、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエンなどの鎖状ジエン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、シクロテトラデセン、シクロエイコセン、3-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ノルボルナジエン、5,6-ジメチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネンなどの環状オレフィンまたは環状ジエンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせ用いる場合には、各モノマーはランダム重合していてもよくブロック重合していてもよい。前記モノマーのうちでは、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、シクロペンテン、ノルボルネンが工業的に入手しやすく安価である点から好ましい。 $\alpha$ -オレフィンという点からは、エチレン、



プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテンが好ましく、とくにプロピレン、ブテン、ヘキセンが好ましい。

前記 (A) ~ (B) 成分および場合により (C) 成分からなる触媒は、容易に製造することができる比較的安定な触媒であり、炭素数 2 ~ 20 のオレフィン系モノマー、とくにプロピレンのリビング重合、場合により立体規則性リビング重合の触媒となる。

前記 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するハフニウム含有化合物 (A-1) または 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物 (A-2) (以下、IVB 族化合物 (A) ともいう) としては、一般式 (IV) :



一般式 (V) :



一般式 (VI) :



(式 (IV)、(V)、(VI) 中、 $\text{M}^1$  は Zr または Hf 原子、Cp は置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  はそれぞれ  $\sigma$  結合性の配位子、キレート性の配位子、A は共有結合性の 2 価の基、e は 1 ~ 3 の整数、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  はそれらの 2 つ以上が互いに結合して環を形成していてもよい、一般式 (V) および (VI) において、2 つの Cp は同一であってもよく、互いに異っていてもよい)

で示される化合物またはこれらの誘導体が好適に使用される。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちでは、2 個のシク

ロペンタジエニル骨格を有する、一般式 (V)、(VI) で示される化合物が好ましい。

前記置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基の他に、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基、置換フルオレニル基があげられる。前記置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格が置換基を有する場合の置換基としては、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、たとえばアルキル基が好ましい。

前記置換シクロペンタジエニル基としては、たとえばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、エチルメチルシクロペンタジエニル基、テトラエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、プロピルメチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ブチルメチルシクロペンタジエニル基、*t*-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、シクロヘキシルシクロペンタジエニル基、シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、ジフェニルシクロペンタジエニル基、ペンタ(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル基、トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル基、トリメチルス

タンニルシクロペンタジエニル基、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル基などがあげられる。

前記  $\sigma$  結合性の配位子としては、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノルボルニル基などの炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基などの炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基などの炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基；アリル基、置換アリル基；トリメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ（ジメチルシリル）シリル基、（トリメチルシリル）メチル基などのケイ素原子を含む置換基などがあげられる。後述するアルミニウム化合物（C）を用いない場合には、前記水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基のうちの少なくとも 1 つを含む必要がある。

前記キレート性の配位子としては、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基などがあげられる。

また、一般式（VI）中の A で示される共有結合性の 2 価の基としては、たとえばメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、シクロブチリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、

ジメチルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、フェニル（メチル）メチレン基、フェニル（メチル）シリレン基、ジフェニルメチレン基、ジフェニルシリレン基などがあげられる。たとえば  $e$  が 2 の場合、2 個の  $A$  により 2 か所で 2 つの  $C_p$  が結合している。 $A$  は同じでなくてよい。

前記一般式 (VI) で示される架橋ジシクロペンタジエニル化合物が、 $C_1$  対称性、 $C_2$  対称性または  $C_3$  対称性を有する化合物の場合には、立体規則性の高いリビング重合体を得ることができる。

一般式 (IV) で表わされる化合物としては、たとえば（シクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリフェニルジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリベンジルジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリクロロジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリメトキシジルコニウム、（シクロペンタジエニル）ジメチル（メトキシ）ジルコニウム、シクロペンタジエニルメチルジクロロジルコニウム、（メチルシクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム、（メチルシクロペンタジエニル）トリフェニルジルコニウム、（メチルシクロペンタジエニル）トリベンジルジルコニウム、（メチルシクロペンタジエニル）トリクロロジルコニウム、（メチルシクロペンタジエニル）ジメチル（メトキシ）ジルコニウム、（ジメチルシクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム、（トリメチルシクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム、（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム、（テトラメチルシクロペンタジエニル）トリメ

チルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリメチルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリフェニルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリベンジルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリクロロジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリメトキシジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジメチル（メトキシ）ジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリエチルジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリプロピルジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリネオペンチルジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリ（ジフェニルメチル）ジルコニウム、（シクロペンタジエニル）ジメチルヒドリドジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリエトキシジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリイソプロポキシジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリフェノキシジルコニウム、（シクロペンタジエニル）ジメチルイソプロポキシジルコニウム、（シクロペンタジエニル）ジフェニルイソプロポキシジルコニウム、（シクロペンタジエニル）ジメトキシシクロロジルコニウム、（シクロペンタジエニル）メトキシシクロロジルコニウム、（シクロペンタジエニル）ジフェノキシシクロロジルコニウム、（シクロペンタジエニル）フェノキシシクロロジルコニウム、（シクロペンタジエニル）トリ（フェニルジメチルシリル）ジルコニウム、（ $n$ -ブチルシクロペンタジエニル）ジメチル $n$ -ブトキシジルコニウム、（ベンジルシクロペンタジエニル）ジ $m$ -トリルメチルジルコニウム、（トリフルオロメチルシクロペンタジエニル）ト

リベンジルジルコニウム、（ジフェニルシクロペンタジエニル）ジノルボルニルメチルジルコニウム、（テトラエチルシクロペンタジエニル）トリベンジルジルコニウム、（ペンタトリメチルシリルシクロペンタジエニル）トリベンジルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリネオペンチルジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）メチルジクロロジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリエトキシジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）トリフェノキシジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）メトキシジクロロジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジフェノキシクロロジルコニウム、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）フェノキシジクロロジルコニウム、（インデニル）トリメチルジルコニウム、（インデニル）トリベンジルジルコニウム、（インデニル）トリクロロジルコニウム、（インデニル）トリメトキシジルコニウム、（インデニル）トリエトキシジルコニウムおよびこれら化合物のジルコニウムをハフニウムで置換した化合物、たとえばシクロペンタジエニルトリメチルハフニウムなどがあげられる。これらのうちでは、シクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基から選ばれた1個の配位子と、塩素原子、メチル基から選ばれた3個の配位子をともに有するものが、工業的に入手しやすいという点

から好ましい。

一般式 (V) で表わされる化合物としては、たとえば  
ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジエチルジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジメトキシジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジヒドリドジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) クロロヒドリドジルコニウム、  
ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、  
ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、  
ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、  
ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、  
ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、  
ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、  
ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) クロロメチルジルコニウム、  
ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ヒドリドメチルジルコニウム、  
(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジネオペンチルジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジm-トリルジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジp-トリルジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ビス (ジフェニルメチル) ジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) ジブロモジルコニウム、  
ビス (シクロペンタジエニル) メチルクロロジル

コニウム、ビス（シクロペンタジエニル）エチルクロロジ  
ルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘ  
キシルクロロジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニ  
ル）フェニルクロロジルコニウム、ビス（シクロペンタ  
ジエニル）ベンジルクロロジルコニウム、ビス（シクロ  
ペンタジエニル）ヒドリドメチルジルコニウム、ビス（シ  
クロペンタジエニル）メトキシクロロジルコニウム、ビ  
ス（シクロペンタジエニル）エトキシクロロジルコニウ  
ム、ビス（シクロペンタジエニル）（トリメチルシリル）  
メチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ビ  
ス（トリメチルシリル）ジルコニウム、ビス（シクロペ  
ンタジエニル）（トリフェニルシリル）メチルジルコニ  
ウム、ビス（シクロペンタジエニル）（トリス（ジメチ  
ルシリル）シリル）メチルジルコニウム、ビス（シクロ  
ペンタジエニル）（トリメチルシリル）（トリメチルシ  
リルメチル）ジルコニウム、ビス（メチルシクロペンタ  
ジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（エチルシク  
ロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（エチ  
ルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム、ビス  
（プロピルシクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウ  
ム、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジクロロジ  
ルコニウム、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）  
ジクロロジルコニウム、ビス（t-ブチルシクロペンタ  
ジエニル）ビス（トリメチルシリル）ジルコニウム、ビ  
ス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニ  
ウム、ビス（シクロヘキシルシクロペンタジエニル）ジ  
メチルジルコニウム、ビス（ジメチルシクロペンタジエ  
ニル）ジメチルジルコニウム、ビス（ジメチルシクロペ



ンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) エトキシクロロジルコニウム、ビス (エチルメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (プロピルメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (ブチルメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス (トリメチルスタンニルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルスタンニルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジノルボルニルジルコニウム、ビス (インデニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、ビス (インデニル) ジプロモジルコニウム、ビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム、ビス (フルオレニル) ジクロロジルコニウム、(プロピルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジベンジル

ジルコニウム、（ペンタトリメチルシリルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、（トリフルオロメチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウムおよびこれら化合物のジルコニウムをハフニウムで置換した化合物、たとえばビス（シクロペンタジエニル）ジメチルハフニウムなどがあげられる。これらのうちでは、シクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基から選ばれた2個の配位子と、塩素原子、メチル基から選ばれた2個の配位子をともに有するものが、工業的に入手しやすいという点から好ましい。

一般式（VI）で表わされる化合物としては、たとえばエチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジクロロジルコニウム、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（9-フルオレニル）ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（9-フルオレニル）ジクロロジルコニウム、〔フェニル（メチル）メチレン〕（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコ

ニウム、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）  
（9-フルオレニル）ジメチルジルコニウム、エチレン  
（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチ  
ルジルコニウム、シクロヘキシリデン（9-フルオレニ  
ル）（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、  
シクロペンチリデン（9-フルオレニル）（シクロペン  
タジエニル）ジメチルジルコニウム、シクロブチリデ  
ン（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジメチ  
ルジルコニウム、ジメチルシリレン（9-フルオレニル）  
（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ジメ  
チルシリレンビス（2, 3, 5-トリメチルシクロペン  
タジエニル）ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン  
ビス（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）  
ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス（インデ  
ニル）ジクロロジルコニウム、メチレンビス（シクロペ  
ンタジエニル）ジメチルジルコニウム、メチレンビス（シ  
クロペンタジエニル）ジ（トリメチルシリル）ジルコニ  
ウム、メチレン（シクロペンタジエニル）（テトラメチ  
ルシクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、メチ  
レン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジメチ  
ルジルコニウム、エチレンビス（シクロペンタジエニル）  
ジメチルジルコニウム、エチレンビス（シクロペンタジ  
エニル）ジベンジルジルコニウム、エチレンビス（シク  
ロペンタジエニル）ジヒドリドジルコニウム、エチレン  
ビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレン  
ビス（インデニル）メチルクロロジルコニウム、エチレ  
ンビス（テトラヒドロインデニル）ジベンジルジルコニ  
ウム、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（メ

チルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロフルオレニル)ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジネオペンチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、フェニルメチルシリレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウムおよびこれら化合物のジルコニウムをハフニウムで置換した化合物などがあげられる。これらの中でも $C_1$ 対称、 $C_2$ 対称、 $C_3$ 対称のものからは、立体規則性リビング重合体を得ることができる。これらのうちでは、シクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルイ

ンデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基から選ばれた2個の配位子と、塩素原子、メチル基から選ばれた2個の配位子をともに有するものが、工業的に入手しやすいという点から好ましい。

本発明に用いる触媒を構成する(B)成分のうちのボラン化合物(B-1)は、一般式(I)：



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされる化合物であり、ボレート化合物(B-2)は、一般式(II)：



(式中、Phは前記と同じ、 $X^+$ は陽イオン基)で表わされる化合物である。これらは組み合わせて用いてもよい。

一般式(I)中の置換されていてもよいフェニル基としては、たとえばフェニル基、フェニル基に含まれる5個の水素原子のうちの1～5個が他の基、たとえばフッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、フッ素原子で置換された炭素数1～20のアルキル基などで置換された基、具体的には、モノフルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、フルオロメチルフェニル基、ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基などがあげられる。これらのうちでは、フェニル基に含まれる5個の水素原子のうちの1～5個がフッ素原子に置換された基、とくに5個の水素原子がいずれもフッ素原子に置換された基であるのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

一般式 (I) に含まれる 3 個の置換されていてもよいフェニル基は同じ基であってもよく、異なる基であってもよいが、3 個の基にフッ素原子が合計 3 個以上、とくには 15 個含まれているのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

ボラン化合物 (B-1) の具体例としては、たとえばトリフェニルホウ素、トリス (2-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (3-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (4-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3, 5-トリフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル) ホウ素、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ素、トリス (p-トリル) ホウ素、トリス (o-トリル) ホウ素、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) ホウ素などがあげられる。これらのうちでは、とくにトリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素が好ましい。

一般式 (II) 中の置換されていてもよいフェニル基は、一般式 (I) 中のものと同じであるので、説明は省略する。

一般式 (II) に含まれる 4 個の置換されていてもよいフェニル基は同じ基であってもよく、異なる基であってもよいが、4 個の基にフッ素原子が合計 4 個以上、とくには 20 個含まれているのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

一方、一般式 (II) 中に含まれる陽イオン基である  $X^+$  としては、たとえばトリエチルアンモニウム、トリ ( $n$ -ブチル) アンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、メチルトリ ( $n$ -ブチル) アンモニウム、ベンジルトリ ( $n$ -ブチル) アンモニウム、ジメチルジフェニルアンモニウム、メチルトリフェニルアンモニウム、トリメチルアニリニウム、メチルピリジニウム、ベンジルピリジニウム、メチル ( $2$ -シアノピリジニウム)、トリメチルスルホニウム、ベンジルジメチルスルホニウム、トリフェニルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、アニリニウム、メチルアニリニウム、ジメチルアニリニウム、ジメチル ( $m$ -ニトロアニリニウム)、ジメチル ( $p$ -ブロモアニリニウム)、ピリジニウム、 $p$ -シアノピリジニウム、 $N$ -メチルピリジニウム、 $N$ -ベンジルピリジニウム、 $o$ -シアノ- $N$ -メチルピリジニウム、 $p$ -シアノ- $N$ -メチルピリジニウム、 $p$ -シアノ- $N$ -ベンジルピリジニウム、テトラフェニルホスホニウム、トリフェニルホスホニウム、トリチルなどがあげられる。

一般式 (II) で表わされるボレート化合物 ( $B-2$ ) の具体例としては、たとえばテトラフェニルボレートトリエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリ ( $n$ -ブチル) アンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアンモニウム、テトラフェニルボレートテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートメチルトリ ( $n$ -ブチル) アンモニウム、テトラフェニルボレートベンジルトリ ( $n$ -ブチル) アンモニウム、テトラフェニルボレートジメチルジフェニルアンモニウム、テトラ

フェニルボレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアニリニウム、テトラフェニルボレートメチルピリジニウム、テトラフェニルボレートベンジルピリジニウム、テトラフェニルボレートメチル（2-シアノピリジニウム）、テトラフェニルボレートトリメチルスルホニウム、テトラフェニルボレートベンジルジメチルスルホニウム、テトラフェニルボレートトリチルなどのテトラフェニルボレートイオンを有する化合物、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリ（n-ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートテトラブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（テトラエチルアンモニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（メチルトリ（n-ブチル）アンモニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ベンジルトリ（n-ブチル）アンモニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレ



ートトリメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチル（*m*-ニトロアニリニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチル（*p*-ブromoアニリニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*p*-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*N*-メチルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*N*-ベンジルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*o*-シアノ-*N*-メチルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*p*-シアノ-*N*-メチルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*p*-シアノ-*N*-ベンジルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリメチルスルホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートテトラフェニルホスホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリチル、テトラキス（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレートジメチルアニリニウムなどのテトラキス（フッ素原子含有フェニル）ボレートイオンを有する化合物などがあげられる。これらのうちでは、とくにテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリチルが好ましい。

触媒の調製に際して、有機ハフニウムまたはジルコニウム化合物（A）およびホウ素含有化合物（B）とともに、一般式（III）：



(式中、Rは炭素数4～20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基など、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化合物(C)を用いてもよい。アルミニウム化合物(C)は、いわゆるスカベンジャー(不純物捕捉剤)として作用し、系に不純物が含まれない場合には用いなくてもよいが、通常、用いることにより、用いない場合と比較して安定にリビング重合体を得ることができる。

一般式(III)に含まれるRである炭素数4～20の炭化水素基の具体例としては、たとえばn-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基などがあげられる。これらのうちでは炭素数4～8のアルキル基が工業的に入手しやすいという点から好ましい。

一般式(III)に含まれるRの数は1～3個であり、炭素数4～20の場合には、連鎖移動をうけにくく、リビング重合体を得られやすくなる。また、Rの数が3個、すなわちnの数が0であるのが連鎖移動をうけにくく、リビング重合体を得られやすくなるという点から好ましく、さらに3個のRが炭素数4～8のアルキル基であるのが好ましい。一般式(III)に含まれるRの数が2個以上の場合、それらは同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

なお、Yの数は0～2個であり、Yの具体例としては、

塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、トリアルキルシロキシ基（アルキル基の炭素数 1 ～ 20）、ジ（トリアルキルシリル）アミノ基（アルキル基の炭素数 1 ～ 20）、トリアルキルシリル基（アルキル基の炭素数 1 ～ 20）などがあげられる。一般式（III）に含まれる Y の数が 2 個の場合、それらは同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

アルミニウム化合物（C）の具体例としては、たとえばトリ（*n*-ブチル）アルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ（*t*-ブチル）アルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリネオペンチルアルミニウム、トリ（4-メチルペンチル）アルミニウム、トリ（3-メチルペンチル）アルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、トリ（*n*-オクチル）アルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロペンチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリ環状アルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリ*p*-トリルアルミニウム、トリ*m*-トリルアルミニウム、トリ*p*-エチルフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウムなどのトリ芳香族アルミニウム；ジ（*n*-ブチル）アルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ（*t*-ブチル）アルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシド、ジオクチルアルミニウムエトキシド、ジ $n$ -ブチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド； $n$ -ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムジハライド； $n$ -ブチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；ジイソブチルアルミニウムトリメチルシリルオキシド（（ $i s o - B u$ ）<sub>2</sub>  $A l O S i M e _3$ ）、ジイソブチルアルミニウムトリエチルシリルオキシド（（ $i s o - B u$ ）<sub>2</sub>  $A l O S i E t _3$ ）、ジイソブチルアルミニウムジ（トリメチルシリル）アミン（（ $i s o - B u$ ）<sub>2</sub>  $A l N ( S i M e _3 ) _2$ ）、ジイソブチルトリメチルシリルアルミニウム（（ $i s o - B u$ ）<sub>2</sub>  $A l S i M e _3$ ）などがあげられる。これらのうちではトリオクチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが工業的に入手しやすく安価である点から好ましい。

ジルコニウム系触媒は、ジルコニウム含有化合物（A-2）、ホウ素含有化合物（B）、チタン含有化合物（D）および要すればアルミニウム化合物（C）から製造することもできる。かくして得られるジルコニウム系触媒は、成分（A-2）、成分（B）および要すれば成分（C）から製造されたジルコニウム系触媒に比べて、より高い温度でオレフィン系モノマーのリビング重合を行なうことができる。

チタン含有化合物（D）は、チタン原子に、シクロペ

ンタジエニル骨格、水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アリル基、置換アリル基、トリアルキルシリル基などのケイ素原子を含む置換基、ゲルマニウム原子を含む置換基、リン原子を含む置換基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオール基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基、アシルオキシ基、置換スルホナト基などの基の1種以上が結合した化合物である。これらの基の2つは互いに結合していてもよい。とくに、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基が結合した化合物が、工業的に入手しやすいという点から好ましい。

チタン含有化合物(D)としては、たとえばアルキルチタン化合物、アリールチタン化合物、アルコキシチタン化合物などのシクロペンタジエニル骨格を含有しない有機チタン化合物、前記一般式(IV)、(V)および(VI)において $M^1$ が $T^1$ であるチタン化合物などのシクロペンタジエニル骨格を含有する有機チタン化合物があげられる。

チタン含有化合物(D)が1個のシクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物の場合、収量が高く、分子量が大きくなる傾向があるという点から好ましい。

チタン含有化合物(D)のうちのシクロペンタジエニル骨格を含有しないものの具体例としては、たとえばテトラメチルチタニウム、テトラネオペンチルチタニウム、テトラノルボルニルチタニウム、ジノルボルニルジメチ

ルチタニウム、テトラベンジルチタニウム、トリベンジルヒドリドチタニウム、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラブトキシチタニウム、テトラクロロチタニウム、テトラブロモチタニウム、ブトキシトリクロロチタニウム、ジメトキシジ（ベンズヒドリル）チタニウム、ブトキシトリス（（トリメチルシリル）メチル）チタニウム、ジフェノキシビス（トリメチルシリル）チタニウム、（トリ－t－ブチルシロキシ）トリメチルチタニウム、ビス（2，5－ジ－t－ブチルフェノキシ）ジメチルチタニウム、ビス（2，5－ジ－t－ブチルフェノキシ）ジクロロチタニウム、ビス（2，6－ジイソプロピル－4－メチルフェノキシ）ジベンジルチタニウム、ビス（2，4，6－トリメチルフェノキシ）ジベンジルチタニウム、チタニウムビス（アセチルアセトナート）、チタニウムテトラ（アセチルアセトナート）、2，2’－チオビス（4－メチル－6－t－ブチルフェニル）ジメトキシシチタニウム、2，2’－チオビス（4－メチル－6－t－ブチルフェニル）ジイソプロポキシチタニウム、テトラキス（ジメチルアミノ）チタニウム、テトラキス（ジエチルアミノ）チタニウム、 $(Me_2N)_2TiCl_2$ などがあげられる。また、シクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物の具体例としては、一般式（IV）、（V）、（VI）の具体例中のZrをTiにかえたものの他に、ビスシクロペンタジエニルクロロチタニウム、ビスシクロペンタジエニルメチルチタニウム、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルクロロチタニウム、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタニウムなどの3価のチタン化合物、あ

るいは1個のシクロペンタジエニル骨格を有しかつ架橋しているチタン化合物、たとえば(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジエチルチタニウム、(ジメチルシリル)-*t*-ブチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル)-*t*-ブチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジフェニルチタニウム、(ジメチルシリル)トリメチルシリルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニルフェニルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニルフェニルアミドジトリルチタニウム、(メチルフェニルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(メチルフェニルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルジリル)フルオレニル-シクロヘキシルアミドジメチルチタニウム、(ジフェニルゲルミル)インデニル-*t*-ブチルホスフィドジヒドリドチタニウム、(メチルフェニルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*p*-*n*-ブチルフェニルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*p*-*n*-ブチルフェニルアミドジ(トリメチルシリル)チタニウム、(エチレン)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチル

アミドジクロロチタニウム、（エチレン）テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジメチルチタニウム、（エチレン）テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジ（メチルベンジル）チタニウム、（エチレン）テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジクロロチタニウム、（エチレン）テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジネオペンチルチタニウム、（エチレン）テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジ（ベンズヒドリル）チタニウム、（メチレン）テトラメチルシクロペンタジエニルエチルアミドジクロロチタニウム、（メチレン）テトラメチルシクロペンタジエニルエチルアミドジフェニルチタニウム、（ジベンジルシリル）テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジベンジルチタニウム、（ジメチルシリル）テトラメチルシクロペンタジエニルベンジルアミドジクロロチタニウム、（ジメチルシリル）テトラメチルシクロペンタジエニルベンジルアミドジ（トリメチルシリル）チタニウム、（ジメチルシリル）テトラメチルシクロペンタジエニルフェニルホスフィドジベンジルチタニウム、 $[tBuNSiMe_2Flu]TiMe_2$ などがあげられる。これらのうちでは、シクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基から選ばれた1個の配位子と、塩素原子、メチル基から選ばれた2～3個の配位子をとともに有するものが、工業的に



入手しやすいという点から好ましい。

本発明の方法に用いられる触媒は、有機ハフニウムまたはジルコニウム化合物（A）、ホウ素含有化合物（B）、および場合により使用される有機アルミニウム化合物（C）および（または）有機チタン化合物（D）を所定の割合で混合し、反応させることにより得ることができる。

有機チタン化合物（D）を使用する場合、有機ジルコニウム化合物（A-2）および化合物（D）のうちの少なくとも一方がアルキル基（好ましくはメチル基）を含有する化合物であるのが、リビング重合体を得られやすくなるという点から好ましい。

得られた触媒はそのまま使用してもよく、分離、洗浄して使用してもよい。重合系内で触媒を製造し、そのまま使用するのが簡便である点から好ましい。

前記触媒を製造する際の化合物（A）とホウ素化合物（B）の使用割合としては、化合物（A）／化合物（B）がモル比で1／0.1～1／100、さらには1／1～1／5であるのが、目的とする触媒が効率よく得られる点から好ましい。前記割合が大きすぎると、触媒の生成率が低くなる傾向が生じ、逆に小さすぎると不必要な化合物（B）の使用は不経済となる。

また、化合物（A）と有機アルミニウム化合物（C）の使用割合としては、化合物（A）／化合物（C）がモル比で1／0～1／1000、さらには1／10～1／500であるのが系に不純物が存在する場合に捕捉されやすくなる点から好ましい。化合物（A）に対する化合物（C）の割合が少なすぎると、系に不純物が存在する

場合には捕捉されにくくなり、多くなりすぎると、化合物（C）由来物を重合体から除去しにくくなる。

さらに、化合物（A）と有機チタン化合物（D）の使用割合としては、化合物（A）／化合物（D）がモル比で  $1 / 0.5 \sim 1 / 1.5$ 、さらには  $1 / 0.75 \sim 1 / 1.25$  であるのが、（A）と（D）と（B）が  $1 : 1 : 1$  で相互作用しやすくなり、リビング重合しやすくなるという点から好ましい。化合物（A）に対する化合物（D）の割合が少なすぎても多すぎても、（A）と（D）と（B）が  $1 : 1 : 1$  で相互作用しにくくなる。

化合物（A）、化合物（B）および場合により化合物（C）および（または）化合物（D）を、 $-100^{\circ}\text{C} \sim$  室温、好ましくは  $-100 \sim -20^{\circ}\text{C}$  の温度で不活性気体雰囲気下、後述する重合溶媒などの溶媒中で攪拌しながら反応させるのが、反応プロセスから重合プロセスに移行しやすい点から好ましい。一般に、これらの化合物を混合すれば触媒が形成される。

本発明に用いられる好ましい触媒の具体例としては、たとえば後述する実施例に記載の触媒などがあげられる。

このようにして調製された触媒の存在下、ハフニウム系触媒を使用する場合には、 $-20 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 、さらには  $-30 \sim -80^{\circ}\text{C}$ 、とくには  $-40 \sim -80^{\circ}\text{C}$ 、ジルコニウム系触媒を使用する場合には、 $-60 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 、さらには  $-60 \sim -80^{\circ}\text{C}$  でオレフィン系モノマーを重合させることにより、分子量分布（ $M_w / M_n$ ）が  $1 \sim 1.3$ 、さらには  $1 \sim 1.2$  のオレフィン系リビング重合体を製造することができる。前記温度が高すぎると、連鎖移動反応が無視できなくなり、リビング重合

体が得られにくくなる。前記温度が低すぎると、リビング重合速度が遅くなる傾向が生じる。

ジルコニウム化合物（A-2）、ホウ素化合物（B）、チタン化合物（D）および要すればアルミニウム化合物（C）からなるジルコニウム系触媒の場合、オレフィン系モノマーの重合を $-20 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim -80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-40 \sim -60^{\circ}\text{C}$ で行なうことができる。

前記触媒の使用量としては、オレフィン系モノマー／触媒（化合物（A）または化合物（B）のうち少ない方の量になる）がモル比で $10 \sim 10^9$ 、さらには $100 \sim 10^7$ 、とくには $1000 \sim 10^5$ とするのが好ましい。前記モル比率が小さすぎると、分子量の小さい重合体しか得られなくなり、大きすぎると、モノマーに対するポリマーの収率が低くなる傾向が生ずる。

前記触媒は重合溶媒を用いる場合、重合溶媒に予め加えておいてもよく、重合系内にあとから加えてもよい。

前記重合溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンなどのモノマー、2置換オレフィン、3置換オレフィン、4置換オレフィンなどを溶媒として用いてもよい。

他の重合条件には、とくに限定はなく、当業者であれ

ば適宜好ましい条件を選択することができるが、重合時間は通常10分～100時間、反応圧力は常圧～100 kg/cm<sup>2</sup> Gである。

このようにして、GPCによる数平均分子量100～2000000、さらには500～2000000、ことには1000～1000000、とくには2000～500000、分子量分布1.3以下、さらには1.2以下、とくには1.1以下のオレフィン系リビング重合体が製造される。なお、前記数平均分子量および分子量分布は、リビング重合体を塩酸性メタノールなどで後処理して重合触媒をはずしたもについての値である。

通常、生成される重合体の分子量が500～2000000、さらには1000～1000000、ことには2000～500000であるときは、重合体は重合中に析出しない。しかし、エチレンやプロピレン（立体規則性重合時）や環状オレフィンなどの単独重合では、重合体が結晶化しやすい場合があり、そのような場合には重合中に重合体が析出し、分子量分布が広がる傾向がある。重合中に重合体が析出しやすい場合でも、生成される重合体の分子量が3000以下、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下、最も好ましくは500以下の範囲内であれば、重合体は析出しにくく、比較的分子量分布の狭い重合体を得られる。重合体の分子量は通常100以上である。重合中に結晶化や析出をしにくくするために、オレフィン系モノマー同士を共重合させることも好ましい。

製造されたリビング重合体の評価は、一般に時間の増加に伴い、重合体収量・数平均分子量（M<sub>n</sub>）が比例的

に増加し、しかも分子量分布が広がらないことなどに基づき行なわれる。なお、リビング重合体の混合物が得られる場合、重合中に重合体が析出する場合などには、前記評価にあてはまらないことがある。この場合には、たとえば得られた二峰性のGPC曲線を2つのガウス曲線により近似し、ピークを分離するなどの方法で評価すればよい。

前記のリビング重合体は、一酸化炭素などの適当な反応性を有する試薬と接触させることにより、分子末端にIVB族遷移金属をもたないいわゆる末端官能化重合体にすることができる。また、ブロックコポリマーに変換する場合には、適当な異種モノマーと接触させて多段階重合を行なうことにより、高収率でブロックコポリマーを得ることができる。

つぎに、本発明の製法を実施例および比較例に基づいてより具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1 ~ 2

充分乾燥させた100mlのオートクレープに、乾燥トルエン14.4ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-78℃に冷却した。ビスクロペンタジエニルジルコニウムジメチル0.04mmol、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、実施例1の場合は3時間、実施例2の場合は12時間重合させた。そののち、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、重合体を析出させた。析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量 (Yield) は、実施例 1 の場合 89 mg、実施例 2 の場合 291 mg であった。GPC により測定した数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布 ( $M_w$  (重量平均分子量) /  $M_n$ ) は、実施例 1 の場合 9400 および 1.06、実施例 2 の場合 27300 および 1.15 であった。

以上のように分子量分布の狭いポリマーが得られた。

また、時間と数平均分子量との関係および時間と収量との関係を図 1 に示す。

図 1 から、時間と数平均分子量とが比例的であることがわかる。また、時間と収量とも比例的であることがわかる。これらの結果からも、前記重合がリビング重合であることがわかる。

#### 比較例 1

充分乾燥させた 100 ml のオートクレープに、乾燥トルエン 14.4 ml、トリ ( $n$ -オクチル) アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-50^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ビスクロペンタジエニルジルコニウムジメチル 0.04 mmol、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、比較例 1 の場合は 6 時間重合させた。そののち、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、重合体を析出させた。析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量 (Yield) は 1110 mg であった。GPC により測定した数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布 ( $M_w$  /  $M_n$ ) は、46300 および 1.55 であった。

以上のように分子量分布の広いポリマーしか得られなかったことから、重合が必ずしもリビング的に進行していないことがわかる。

### 実施例 3 ～ 5

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 14.4 ml、トリ（*n*-オクチル）アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-50^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ビスシクロペンタジエニルハフニウムジメチル 0.04 mmol、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、実施例 3 の場合は 3 時間、実施例 4 の場合は 15 時間、実施例 5 の場合は 24 時間重合させた。そののち、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、重合体を析出させた。析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量（Yield）は、実施例 3 の場合 88 mg、実施例 4 の場合 460 mg、実施例 5 の場合 650 mg であった。GPC により測定した数平均分子量（ $M_n$ ）および分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、実施例 3 の場合 6000 および 1.08、実施例 4 の場合 23200 および 1.04、実施例 5 の場合 34300 および 1.05 であった。

以上のように分子量分布の狭いポリマーが得られた。

また、時間と数平均分子量の関係および時間と収量の関係を図 2 に示す。

図 2 から、時間と数平均分子量とが比例的であることがわかる。また、時間と収量とも比例的であることがわかる。これらの結果からも、前記重合がリビング重合で

あることがわかる。

#### 実施例 6 ～ 7

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 14.4 ml、トリ（*n*-オクチル）アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド 0.04 mmol、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、実施例 6 の場合は 6 時間、実施例 7 の場合は 12 時間重合させた。そののち、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、重合体を析出させた。析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量（Yield）は、実施例 6 の場合 2.0 mg、実施例 7 の場合 10 mg であった。GPC により測定した数平均分子量（ $M_n$ ）および分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、実施例 6 の場合 1100 および 1.20、実施例 7 の場合 3900 および 1.23 であった。

以上のように分子量分布の狭いポリマーが得られた。

また、時間と数平均分子量の関係および時間と収量の関係を図 3 に示す。図 3 から、誘導期が存在するものの時間と数平均分子量とが比例的であることがわかる。また、時間と収量とも比例的であることがわかる。これらの結果からも、前記重合がリビング重合であることがわかる。

#### 実施例 8 ～ 10

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 11.0 ml、トリ（*n*-オクチル）アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した。r



a c - エチレンビスインデニルジルコニウムジメチル 0 . 0 4 m m o l 、 トリス ( ペンタフルオロフェニル ) ホウ素 0 . 0 4 m m o l 、 1 - ヘキセン 8 3 m m o l を加え、実施例 8 の場合は 5 時間、実施例 9 の場合は 1 2 時間、実施例 1 0 の場合は 1 4 時間重合させた。そののち、塩酸性メタノール 1 0 0 0 m l に注いで重合を停止させ、重合体を析出させた。析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量 ( Y i e l d ) は、実施例 8 の場合 1 0 m g 、実施例 9 の場合 2 1 m g 、実施例 1 0 の場合 2 8 m g であった。G P C により測定した数平均分子量 ( M n ) および分子量分布 ( M w / M n ) は、実施例 8 の場合 2 3 0 0 および 1 . 2 7 、実施例 9 の場合 4 3 0 0 および 1 . 2 2 、実施例 1 0 の場合 5 4 0 0 および 1 . 2 9 であった。

以上のように分子量分布の狭いポリマーが得られた。

また、時間と数平均分子量の関係および時間と収量の関係を図 4 に示す。

図 4 から、時間と数平均分子量とが比例的であることがわかる。また、時間と収量とも比例的であることがわかる。これらの結果からも、前記重合がリビング重合であることがわかる。

また、図 5 に実施例 1 0 で得られた重合体の  $^{13}\text{C}$  - N M R シグナルを示す。図 5 に示されるように、各炭素のシグナルは、ほぼ単一であり、立体規則性の高い重合体であることもわかる。

#### 実施例 1 1 ~ 1 2

充分乾燥させた 1 0 0 m l のオートクレーブに、乾燥

トルエン 14.4 mmol、トリ（イソブチル）アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル 0.04 mmol、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、実施例 11 の場合は 3 時間、実施例 12 の場合は 12 時間重合させた。塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、重合体を析出させた。析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量（Yield）は、実施例 11 の場合 30 mg、実施例 12 の場合 150 mg であった。GPC により測定した数平均分子量（ $M_n$ ）および分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、実施例 11 の場合 2700 および 1.23、実施例 12 の場合 10300 および 1.04 であった。

以上のように分子量分布の狭いポリマーが得られた。

また、時間と数平均分子量の関係および時間と収量の関係を図 6 に示す。

図 6 から、時間と数平均分子量とが比例的であることがわかる。また、時間と収量とも比例的であることがわかる。これらの結果からも、前記重合が、リビング重合であることがわかる。

#### 実施例 13 ～ 14

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 14.4 mmol、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素 0.4 mmol を添加し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、実施例

13 の場合は 6 時間、実施例 14 の場合は 24 時間重合させた。塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量 (Yield) は、実施例 13 の場合 24.0 mg、実施例 14 の場合 110 mg であった。GPC によると、数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、実施例 13 の場合 1900、1.16、実施例 14 の場合 9200、1.11 であった。

時間と数平均分子量の関係および時間と収量の関係を図 7 に示す。

図 7 から、時間と数平均分子量とが比例的であることがわかる。また、時間と収量とも比例的であることがわかる。これらの結果からも、前記重合が、リビング重合であることがわかる。

#### 実施例 15 ~ 17

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 9 ml、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-50^{\circ}\text{C}$  に冷却した。[tBuNSiMe<sub>2</sub>Flu]TiMe<sub>2</sub> 0.04 mmol、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素 0.04 mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムヒドリドクロリド 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、実施例 15 の場合は 2 時間、実施例 16 の場合は 4 時間、実施例 17 の場合は 9 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量は、実施例 15 の場合は 13.3 mg、実施例 16 の場合は 21.6 mg、実施例 17 の場合は 90.4 mg であった。

GPC 曲線は二峰性を示し、ピークを分離したところ、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、実施例 15 の場合は 5900 / 1300、1.12 / 1.14、実施例 16 の場合は 9700 / 2200、1.14 / 1.07、実施例 17 の場合は 19800 / 3900、1.25 / 1.09 であった。

$^{13}\text{C}$ -NMR によると、実施例 17 のポリマーは、 $m / r = 0.38 / 0.62$  のダイアドを有するポリマーであった。後述する比較例 2 のジルコニウム由来のポリマーは、 $m / r = 0.62 / 0.38$  のダイアドを有し、後述する比較例 4 のチタン由来のポリマーは、 $m / r = 0.24 / 0.76$  のダイアドを有していることから、実施例 17 のポリマーは、ジルコニウム由来のポリマー 37% と、チタン由来のポリマー 63% の混合物であると計算された。

また、実施例 15 ~ 17、比較例 2 ~ 4 の  $M_n$  の比較から、ジルコニウム由来のポリマーは高分子量側のポリマーであり、チタン由来のポリマーは低分子量側のポリマーであることもわかった。

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ (図 8)、いずれの場合も数平均分子量、収量とともに、時間に対して直線的に増大していることから、いずれのポリマーもリビングポリマーであることがわかった。  
比較例 2 ~ 3

充分乾燥させた 100 ml のオートクレープに、乾燥

トルエン 9 m l、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 m l、トリ (n-オクチル) アルミニウム 0.8 m m o l を添加し、-50℃に冷却した。トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 0.04 m m o l、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムヒドリドクロリド 0.04 m m o l、プロピレン 83 m m o l を加え、比較例 2 の場合は 4 時間、比較例 3 の場合は 8 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 m l に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量は、比較例 2 の場合は 1270 m g、比較例 3 の場合は 2500 m g であった。

G P C によると、数平均分子量 (M n)、分子量分布 (M w / M n) は、比較例 2 の場合は 248000、1.73、比較例 3 の場合は 240000、2.0 であった。

$^{13}\text{C}$ -N M R によると、アイソリッチのポリマー (比較例 2、m / r = 0.62 / 0.38) であった。

#### 比較例 4

充分乾燥させた 100 m l のオートクレープに、乾燥トルエン 9 m l、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 m l、トリ (n-オクチル) アルミニウム 0.8 m m o l を添加し、-50℃に冷却した。[t B u N S i M e<sub>2</sub> F l u] T i M e<sub>2</sub> 0.04 m m o l、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 0.04 m m o l、プロピレン 83 m m o l を加え、4 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 m l に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量は、14.3 m g であった。

G P C によると、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、2200、1.15であった。この条件では、リビングポリマーが生成することがすでに報告されている。

$^{13}\text{C} - \text{NMR}$  によると、シンジオリッチのポリマー ( $m / r = 0.24 / 0.76$ ) であった。

#### 実施例 18 ~ 19

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 9 ml、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ ( $n$ -オクチル) アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-50^\circ\text{C}$  に冷却した。[tBuNSiMe<sub>2</sub>Flu]TiMe<sub>2</sub> 0.04 mmol、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 0.04 mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、実施例 18 の場合は 4 時間、実施例 19 の場合は 12 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量は、実施例 18 の場合は 62.3 mg、実施例 19 の場合は 187 mg であった。

G P C 曲線は単峰性を示し、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、実施例 18 の場合は 2600、1.28、実施例 19 の場合は 9900、1.30 であった。

$^{13}\text{C} - \text{NMR}$  によると、実施例 18 のポリマーは、 $m / r = 0.555 / 0.445$  のダイアドを有するポリマーであった。実施例 18 のポリマーは、ジルコニウム

由来のポリマー 8.3%とチタン由来のポリマー 2.7%の混合物であると計算された。

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ（図 9）、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

#### 比較例 5 ～ 6

充分乾燥させた 100 ml のオートクレープに、乾燥トルエン 9 ml、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ（*n*-オクチル）アルミニウム 0.8 mmol を添加し、-50℃に冷却した。トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素 0.04 mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド 0.04 mmol、プロピレン 8.3 mmol を加え、比較例 5 の場合は 4 時間、比較例 6 の場合は 8 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量は、比較例 5 の場合は 3290 mg、比較例 6 の場合は 3300 mg であった。

GPC によると、数平均分子量（ $M_n$ ）、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、比較例 5 の場合は 28200、1.87、比較例 6 の場合は 28000、2.0 であった。

#### 実施例 20 ～ 21

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドをビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルにかえたほかは、実施例 18、19 と同様にしてポリマーを得た。

それぞれの重合時間は4時間および7.5時間、収量は193mgおよび434mg、 $M_n$ は12900および20900、 $M_w/M_n$ は1.51および1.41であった。

$^{13}\text{C}-\text{NMR}$ によると、実施例20のポリマーは、 $m/r = 0.58/0.42$ のダイアドを有するポリマーであった。実施例20のポリマーは、ジルコニウム由来のポリマー90%とチタン由来のポリマー10%の混合物であると計算された。

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ（図10）、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

#### 比較例7～8

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドをビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルにかえたほかは、比較例5～6と同様にしてポリマーを得た。

それぞれの重合時間は4時間および8時間、収量は273mgおよび422mg、 $M_n$ は11200および12500、 $M_w/M_n$ は1.55および1.69であった。

#### 実施例22～24

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ（*n*-オクチル）アルミニウム0.8mmolを添加し、 $-50^\circ\text{C}$ に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド0.04mmol、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ



素 0.04 mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、実施例 22 の場合は 7 時間、実施例 23 の場合は 15 時間、実施例 24 の場合は 26 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量は、実施例 22 の場合は 95.4 mg、実施例 23 の場合は 273 mg、実施例 24 の場合は 526 mg であった。

GPC によると、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、実施例 22 の場合は 3700、1.29、実施例 23 の場合は 8400、1.38、実施例 24 の場合は 17600、1.41 であった。

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ (図 11)、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

なお、分子量分布 ( $M_w / M_n$  比) は、比較例 7、8、9、10 より狭くなっているが、1.3 より若干広い。これは、実施例 15 ~ 21 と同様、リビングポリマーの混合物であるためと推定される。

#### 比較例 9 ~ 10

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 9 ml、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ ( $n$ -オクチル) アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-50^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド 0.

0.4 mmol、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素 0.04 mmol、プロピレン 8.3 mmol を加え、比較例 9 の場合は 6 時間、比較例 10 の場合は 14 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

ポリマーの収量は、比較例 9 の場合は 36.1 mg、比較例 10 の場合は 70.0 mg であった。

GPC によると、数平均分子量（ $M_n$ ）、分子量分布（ $M_w / M_n$ ）は、比較例 9 の場合は 3400、1.54、比較例 10 の場合は 3400、2.04 であった。

#### 実施例 25～27

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 9 ml、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ（*n*-オクチル）アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 $-50^{\circ}\text{C}$  に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル 0.04 mmol、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素 0.04 mmol、 $[(Ph_2C)CpFlu]ZrCl_2$  0.04 mmol、プロピレン 8.3 mmol を加え、実施例 25 の場合は 6 時間、実施例 26 の場合は 12 時間、実施例 27 の場合は 18 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、さらに、トルエン不溶分を分別、真空乾燥して、ポリマーを得た。トルエン不溶分であることから、本ポリマーは、 $[(Ph_2C)CpFlu]ZrCl_2$  由来の高結晶性ポリマーと考えられる。

ポリマーの収量は、実施例 25 の場合は 5.3 mg、

実施例 26 の場合は 8.0 mg、実施例 27 の場合は 11.1 mg であった。

GPC によると、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、実施例 25 の場合は 9800、1.37、実施例 26 の場合は 14000、1.53、実施例 27 の場合は 17100、1.58 であった。分子量分布が広いのは、高結晶性ポリマーが重合中に析出し、系が不均一になるためであると考えられる。

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ (図 12)、数平均分子量、収量ともに時間に対して増大していることから、ジルコニウム由来のポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。増大が直線的でないのは、高結晶性ポリマーが重合中に析出し、系が不均一になるためであると考えられる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、重合触媒の製造が容易であり、分子量分布 ( $M_w / M_n$  比) が 1.3 以下の炭素数 2 ~ 20 のオレフィン系モノマーのリビング重合体を製造することができる。

## 請求の範囲

1. (A-1) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するハフニウム含有化合物および

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Phは前記と同じ、X<sup>+</sup>は陽イオン基) で表わされるボレート化合物

からなる触媒の存在下に重合温度 -20 ~ -100℃ で炭素数 2 ~ 20 のオレフィン系モノマーを重合させて分子量分布 (Mw / Mn) が 1 ~ 1.3 の重合体を得ることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法。

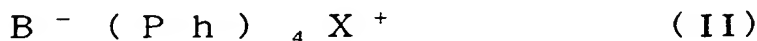
2. (A-1) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するハフニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Phは前記と同じ、X<sup>+</sup>は陽イオン基) で表わされるボレート化合物および

(C) 一般式 (III) :

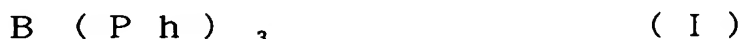


(式中、Rは炭素数4～20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化合物

からなる触媒の存在下に重合温度 $-20 \sim -100^\circ\text{C}$ で炭素数2～20のオレフィン系モノマーを重合させて分子量分布(Mw/Mn)が1～1.3の重合体を得ることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法。

3. 重合温度が $-30 \sim -80^\circ\text{C}$ である請求項1または2記載の製法。
4. 重合温度が $-40 \sim -80^\circ\text{C}$ である請求項1または2記載の製法。
5. (A-2) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物および

(B) (B-1) 一般式(I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式(II) :



(式中、Phは前記と同じ、 $X^+$ は陽イオン基)で表わされるボレート化合物

からなる触媒の存在下に重合温度 $-60 \sim -100^\circ\text{C}$ で炭素数2～20のオレフィン系モノマーを重合させて分子量分布(Mw/Mn)が1～1.3の重合体を

得ることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法。

6. (A-2) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Phは前記と同じ、X<sup>+</sup>は陽イオン基)で表わされるボレート化合物および

(C) 一般式 (III) :



(式中、Rは炭素数4～20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基、nは0、1または2)で表わされるアルミニウム化合物

からなる触媒の存在下に重合温度-60～-100℃で炭素数2～20のオレフィン系モノマーを重合させて分子量分布(Mw/Mn)が1～1.3の重合体を得ることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法。

7. 重合温度が-60～-80℃である請求項5または6記載の製法。

8. (A-2) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Phは前記と同じ、 $X^+$ は陽イオン基)で表わされるボレート化合物および

(D) チタン含有化合物

からなる触媒の存在下に重合温度 $-20 \sim -100^\circ\text{C}$ で炭素数 $2 \sim 20$ のオレフィン系モノマーを重合させることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法。

9. (A-2) 1個または2個のシクロペントジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Phは前記と同じ、 $X^+$ は陽イオン基)で表わされるボレート化合物、

(C) 一般式 (III) :



(式中、Rは炭素数 $4 \sim 20$ の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキ

ルシリル基、 $n$  は 0、1 または 2) で表わされるアルミニウム化合物および

(D) チタン含有化合物

からなる触媒の存在下に重合温度  $-20 \sim -100^\circ\text{C}$  で炭素数 2 ~ 20 のオレフィン系モノマーを重合させることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法。

10. (D) チタン含有化合物が、1 個のシクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物である請求項 8 または 9 記載の製法。
11. (A-2) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物および (D) チタン含有化合物のうちの少なくとも一方がアルキル基を含有する請求項 8、9 または 10 記載の製法。
12. 重合温度が  $-30 \sim -80^\circ\text{C}$  である請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載の製法。
13. 重合温度が  $-40 \sim -60^\circ\text{C}$  である請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載の製法。
14. 一般式 (I) または (II) 中の Ph 基が、1 ~ 5 個のフッ素原子で置換されている基である請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の製法。
15. 一般式 (I) または (II) 中の Ph 基が、5 個のフッ素原子で置換されている基である請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の製法。
16. 一般式 (III) 中の  $n$  が 0 である請求項 2 ~ 4、6、7 および 9 ~ 15 のいずれかに記載の製法。
17. 一般式 (III) 中の  $n$  が 0 であり、R が炭素数 4 ~ 8 のアルキル基である請求項 2 ~ 4、6、7 および 9 ~



- 15のいずれかに記載の製法。
18. オレフィン系モノマーが炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンである請求項1～17のいずれかに記載の製法。
19. オレフィン系モノマーが炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンである請求項1～17のいずれかに記載の製法。
20. オレフィン系モノマーが炭素数3～6の $\alpha$ -オレフィンである請求項1～17のいずれかに記載の製法。
21. 重合体が析出しない条件下で重合を行なうことを特徴とする請求項1～20のいずれかに記載の製法。
22. 分子量分布が1～1.2である請求項1～21のいずれかに記載の製法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1/9

FIG. 1

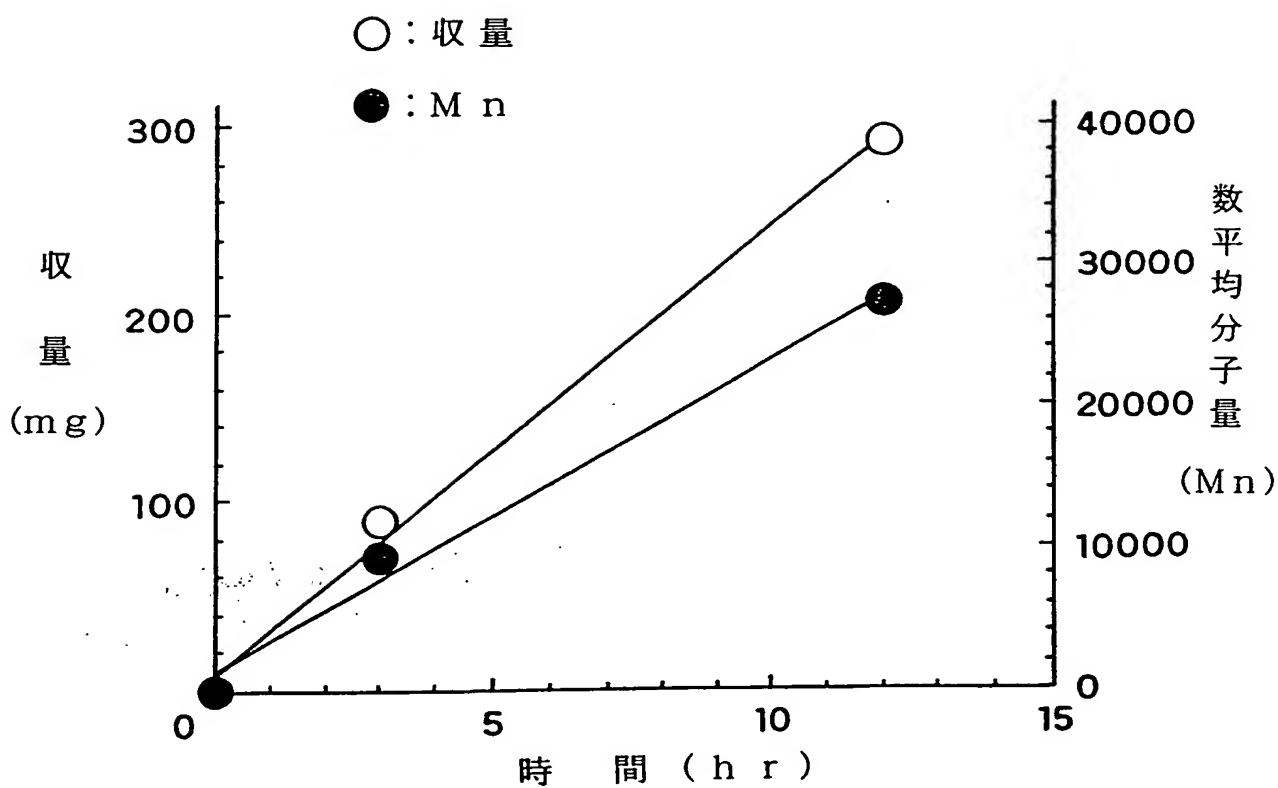
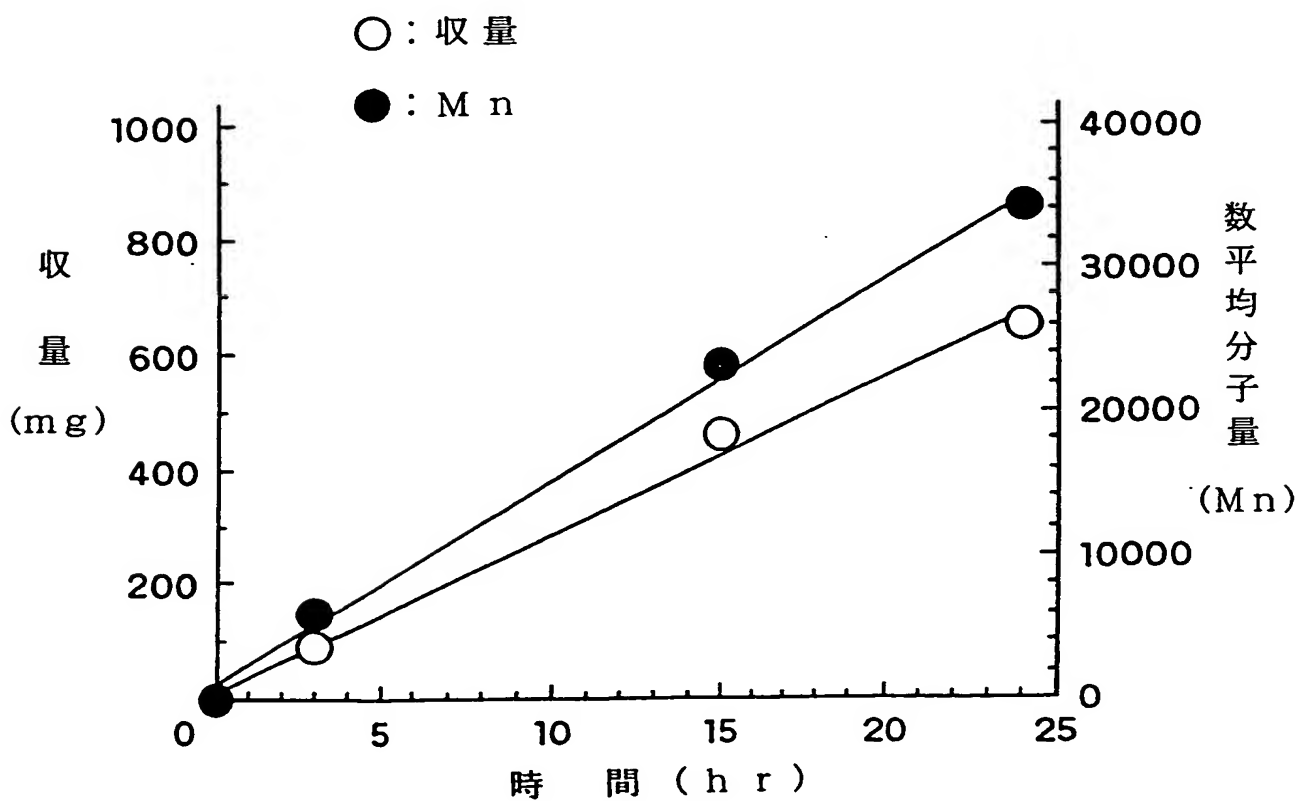


FIG. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/9

FIG. 3

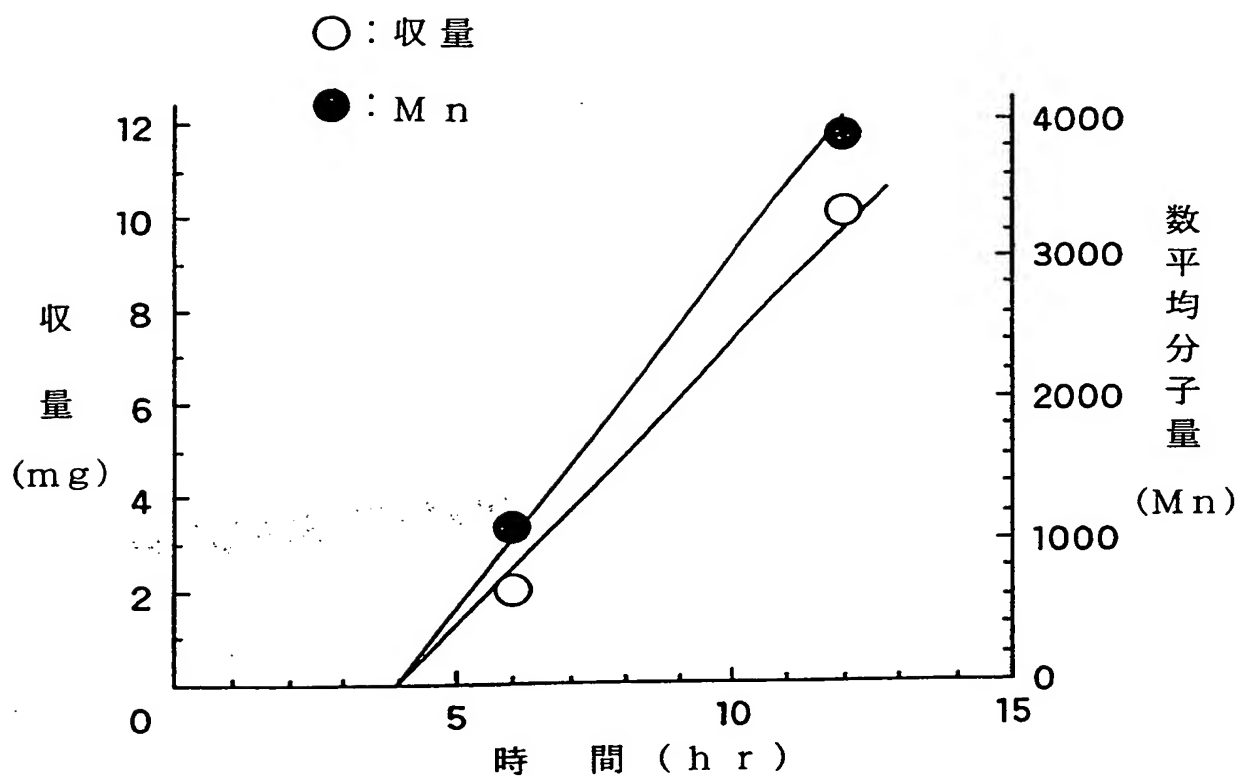
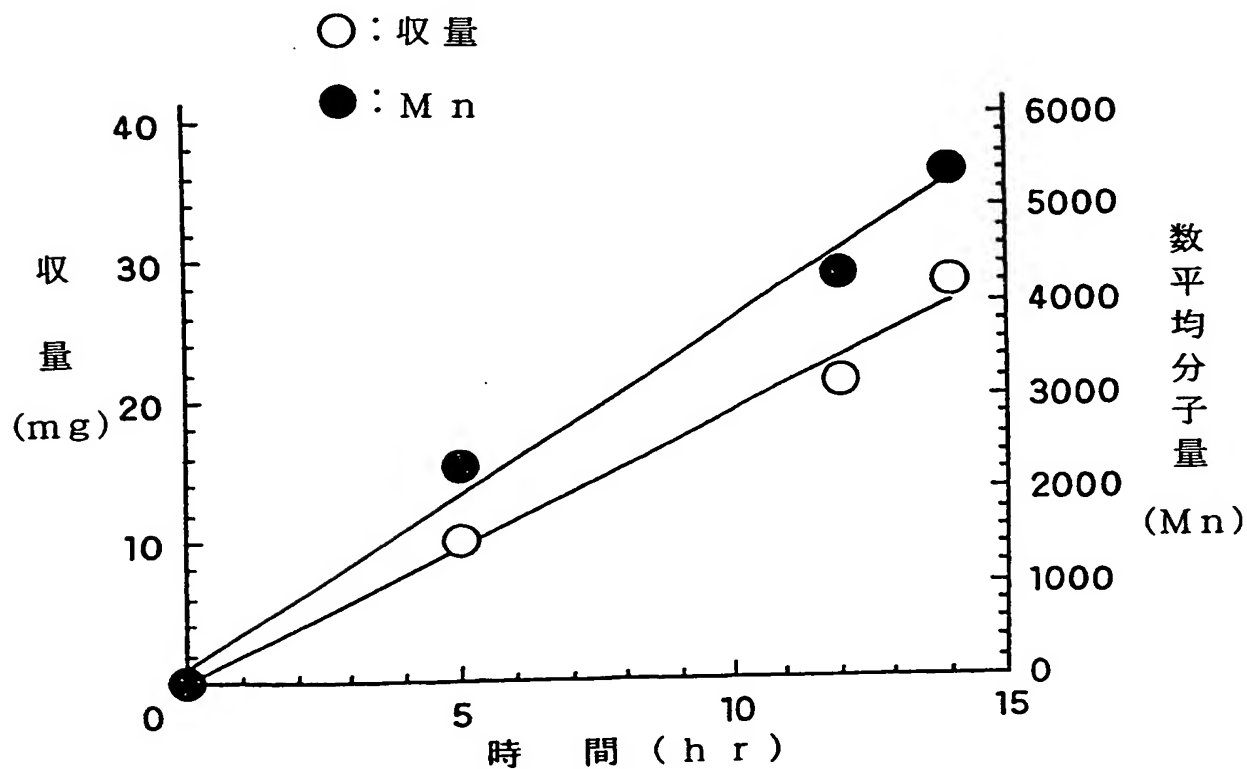


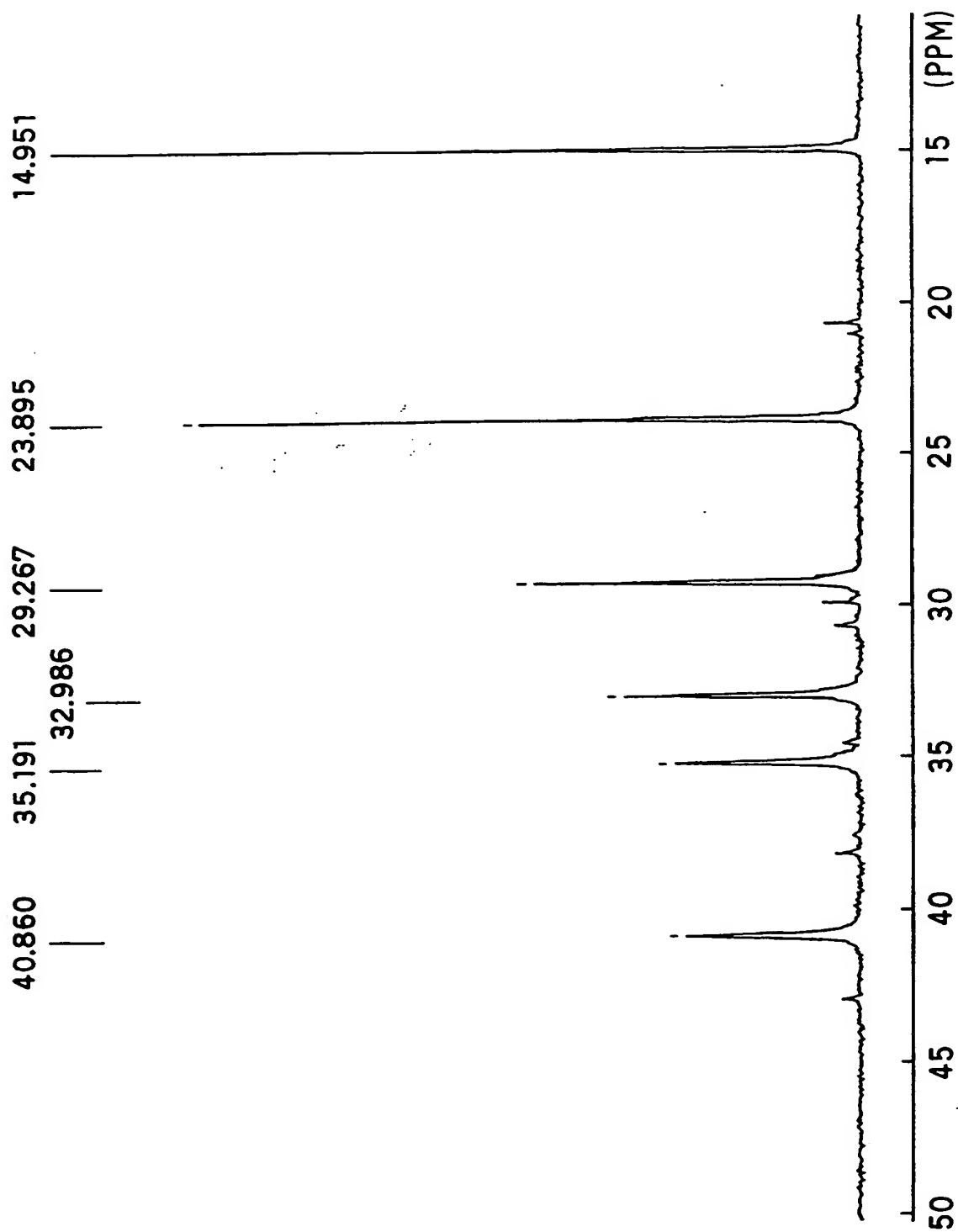
FIG. 4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3/9

FIG. 5



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



4/9

FIG. 6

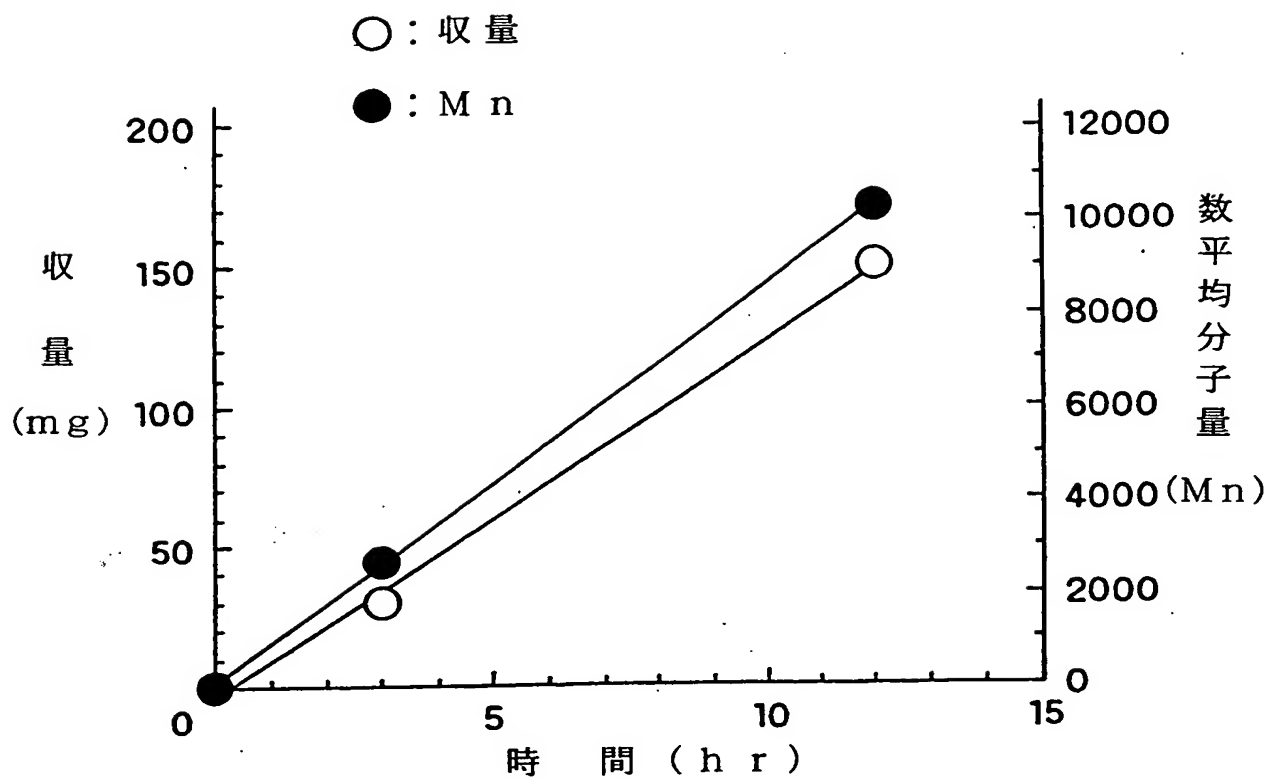
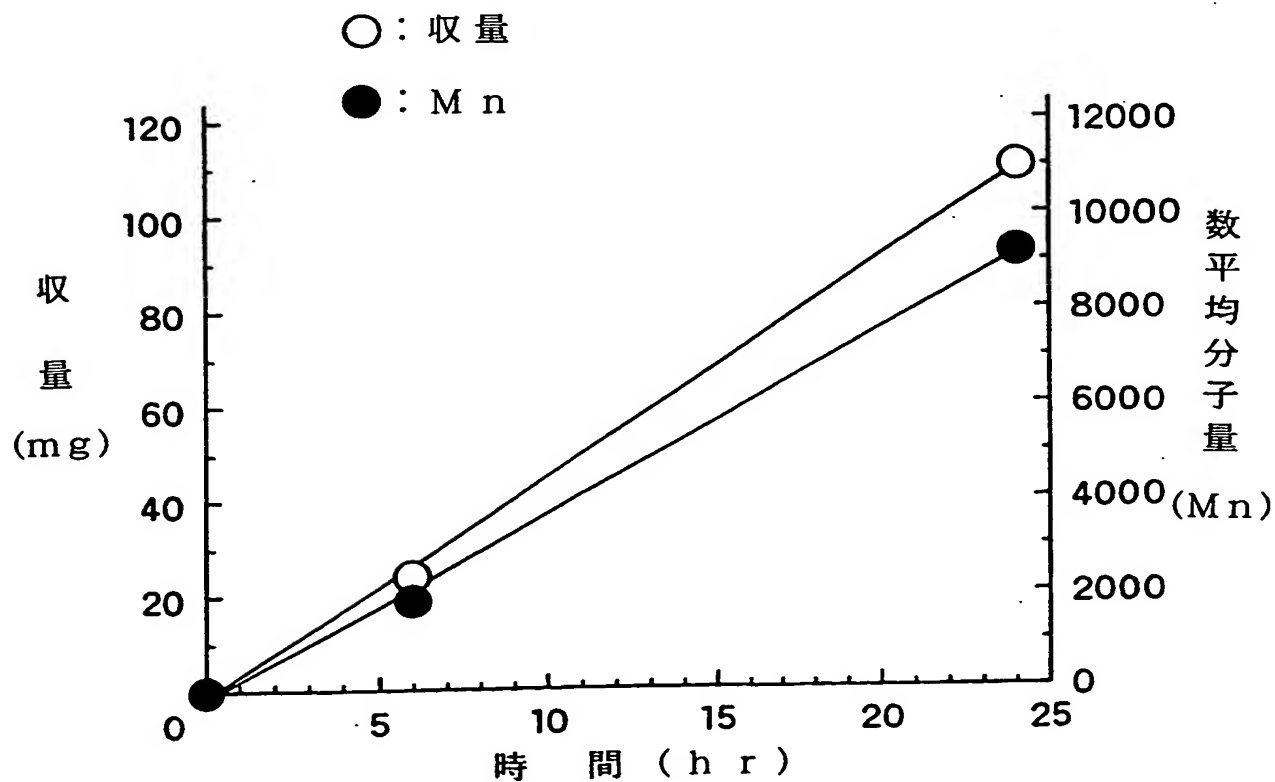
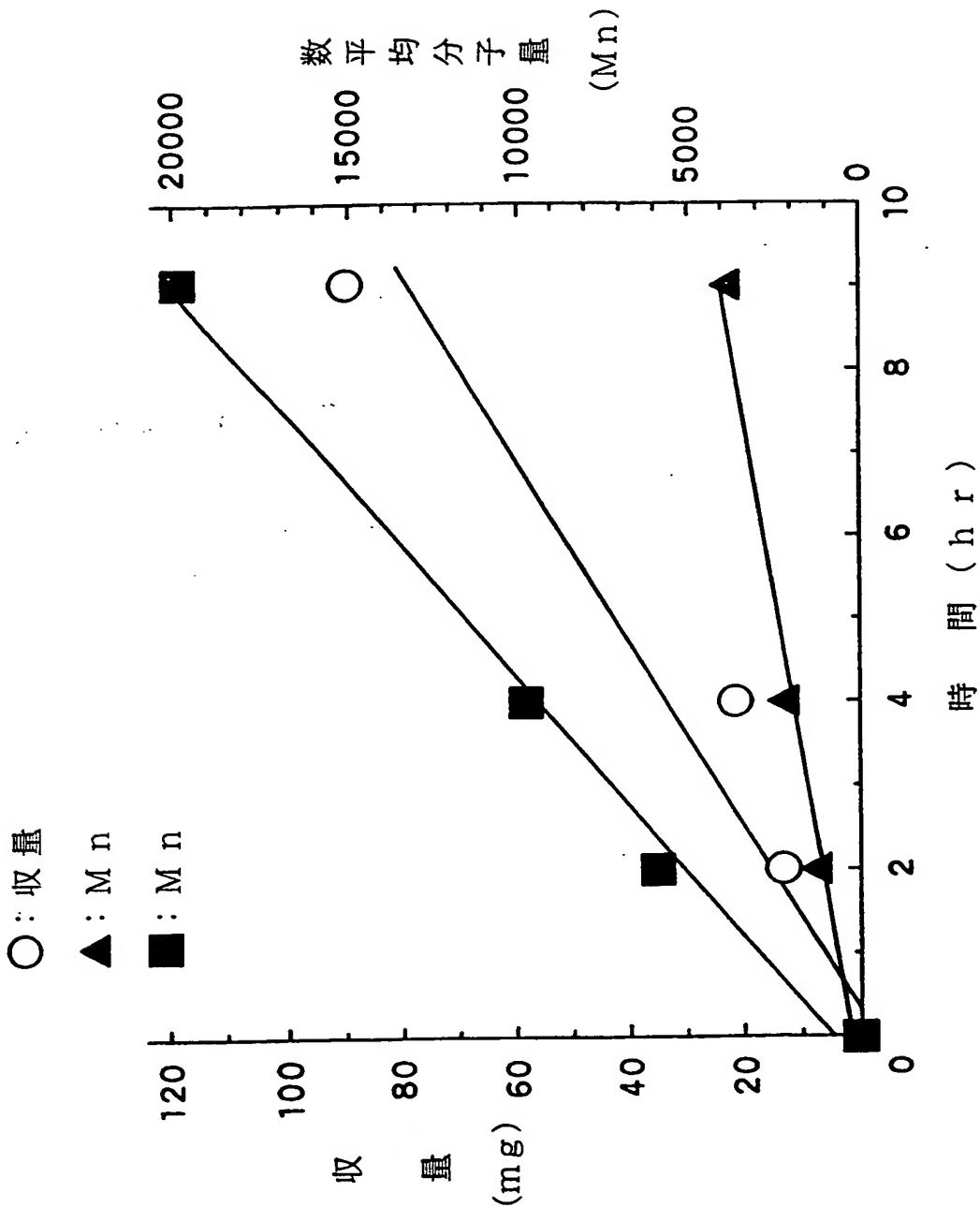


FIG. 7



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

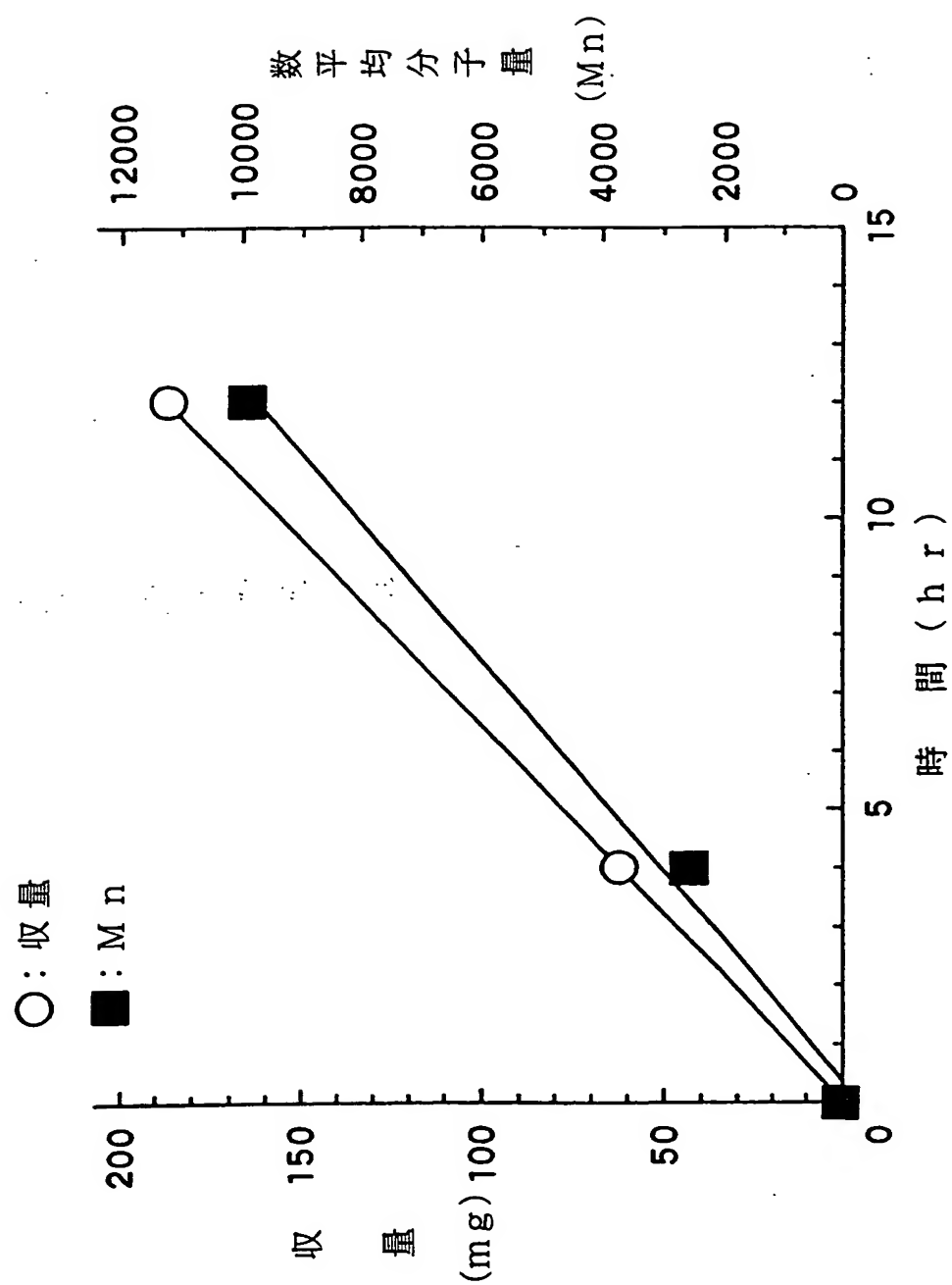
FIG. 8



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

6/9

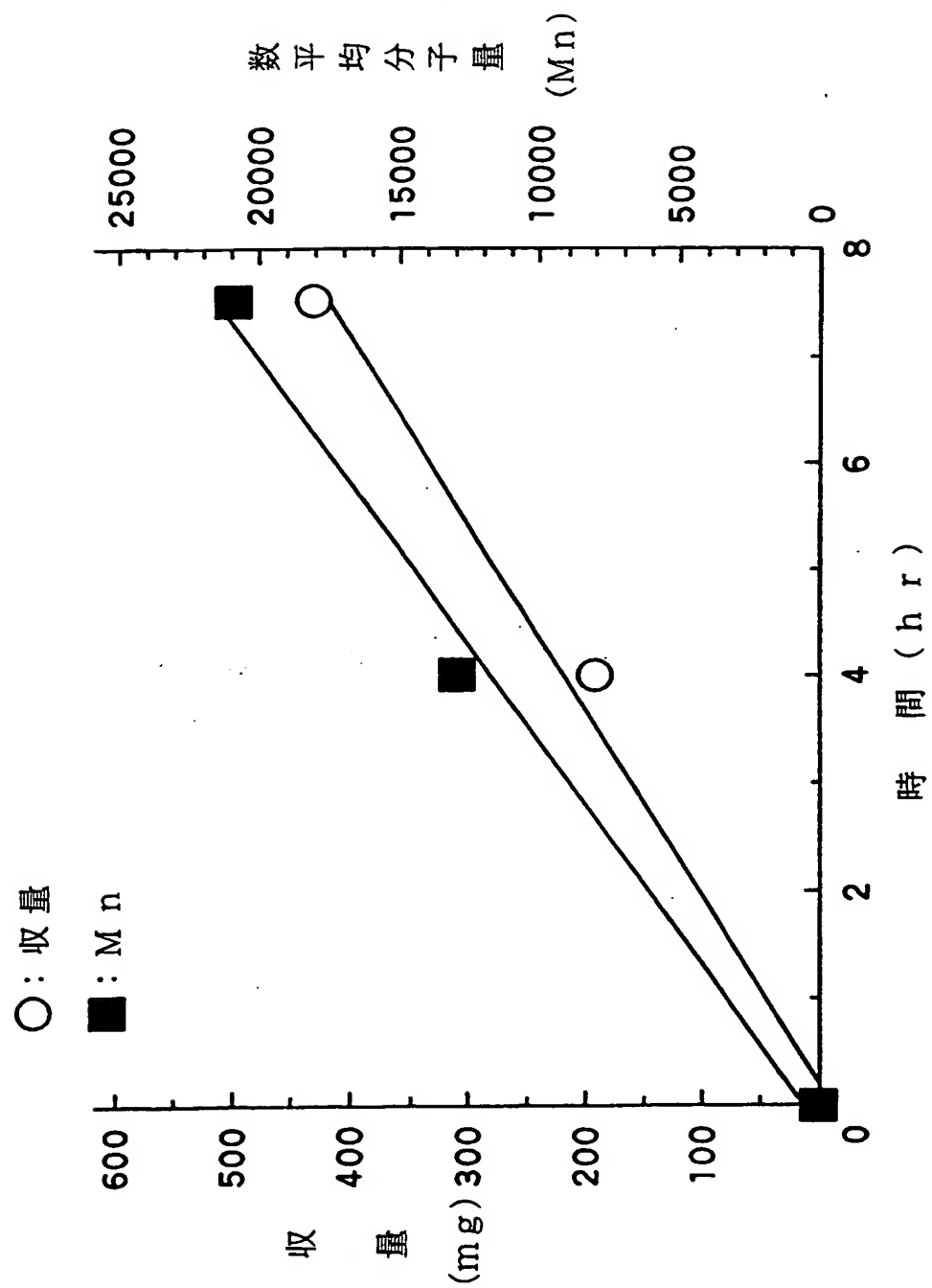
FIG. 9



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7/9

FIG. 10

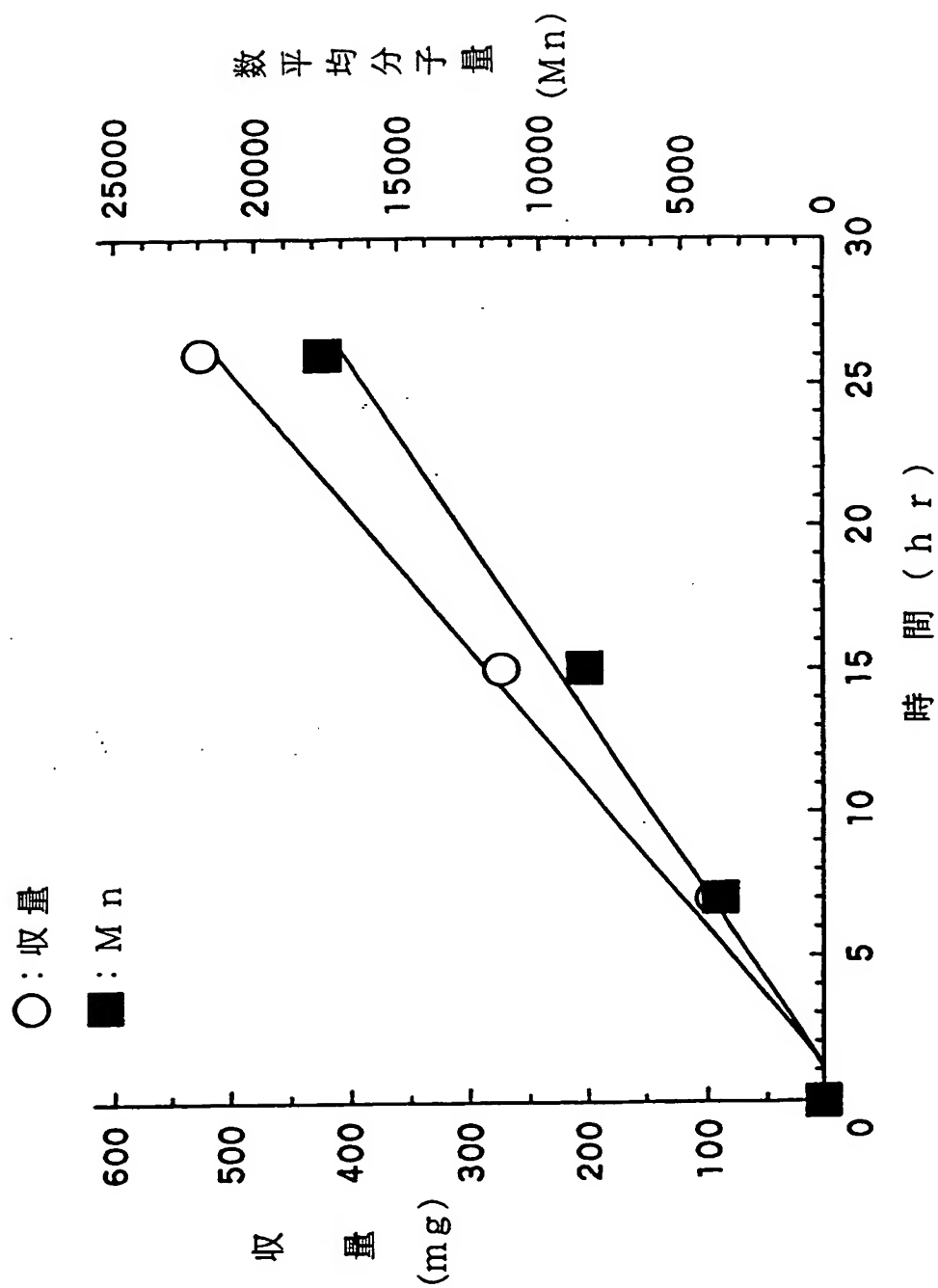


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



8/9

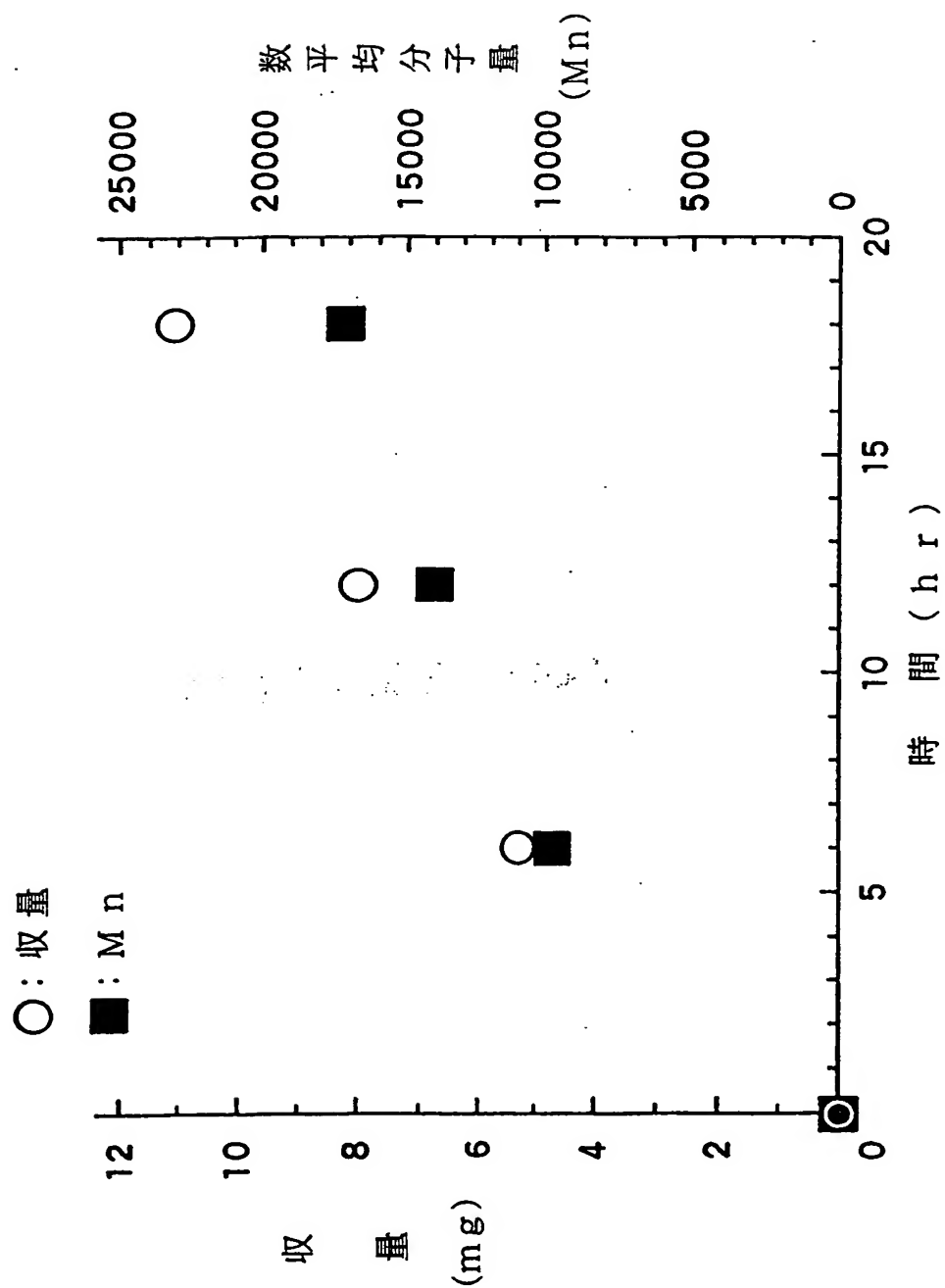
FIG. 11



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9/9

FIG. 12



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**